

# **Thermische Tieftemperatureigenschaften von Seltenerd-Übergangsmetall- Borcarbiden**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

**Dieter Lipp**

geboren am 1. Januar 1972 in Görlitz

Dresden 2001

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. Alexander Gladun
2. Prof. Dr. Jochen Wosnitza
3. Prof. Dr. Klaus Winzer

Prüfer im Rigorosum:

1. Prof. Dr. Alexander Gladun (Tiefemperaturphysik)
2. Prof. Dr. Werner Skrotzki (Festkörperphysik)

Mitglieder der Promotionskommission:

1. Prof. Dr. Gerhard Soff (Vorsitz)
2. Prof. Dr. Alexander Gladun
3. Prof. Dr. Jochen Wosnitza
4. Prof. Dr. Klaus Winzer
5. Prof. Dr. Werner Skrotzki
6. Priv.-Doz. Dr. Sven Sahling

Eingereicht am : 13. Dezember 2001

Tag der Verteidigung : 12. April 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>6</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>10</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2 Grundlagen der Supraleitung</b>	<b>14</b>
2.1 Supraleiter I. Art . . . . .	17
2.1.1 Das kritische Magnetfeld . . . . .	17
2.1.2 Spezifische Wärme . . . . .	18
2.2 Supraleiter II. Art . . . . .	19
2.2.1 Das obere kritische Magnetfeld $H_{c2}$ . . . . .	20
2.2.2 Spezifische Wärme . . . . .	24
2.2.3 Beziehungen für BCS-Supraleiter . . . . .	28
2.3 Beiträge zur Wärmekapazität . . . . .	28
2.3.1 Leitungselektronen in Metallen . . . . .	28
2.3.2 Das Gitter . . . . .	29
2.3.3 Schottky-Anomalie . . . . .	31
2.3.4 Beiträge weiterer Effekte . . . . .	32
<b>3 Experimentelle Grundlagen</b>	<b>34</b>
3.1 Kryostate . . . . .	34
3.1.1 Glockenkryostat . . . . .	34
3.1.2 Magnetkryostat . . . . .	35
3.1.3 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungskryostat . . . . .	36
3.2 Messung der Transporteigenschaften . . . . .	38
3.2.1 Wärmeleitfähigkeit . . . . .	38
3.2.2 Thermokraft . . . . .	39

3.2.3	Spezifischer elektrischer Widerstand . . . . .	41
3.3	Messung der spezifischen Wärmekapazität . . . . .	41
3.3.1	Dynamische Relaxationsmethode . . . . .	41
3.3.2	Heizimpulsmethode . . . . .	45
3.4	Probenherstellung und Charakterisierung . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Stöchiometrieabweichungen im System <math>\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}</math></b>	<b>55</b>
4.1	Spezifischer Widerstand . . . . .	59
4.2	Spezifische Wärmekapazität . . . . .	62
4.3	Thermische Leitfähigkeit . . . . .	65
4.4	Thermokraft . . . . .	68
4.5	Zusammenfassung . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Isoelektronische Seltenerd-Substitutionen im System <math>\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}</math></b>	<b>73</b>
5.1	Spezifische Wärmekapazität . . . . .	74
5.1.1	Spezifische Wärmekapazität im Mischzustand . . . . .	74
5.1.2	Elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand . . . . .	79
5.2	Das obere kritische Magnetfeld . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Isoelektronische Übergangsmetall-Substitutionen im System <math>\text{Y}(\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y)_2\text{B}_2\text{C}</math></b>	<b>93</b>
6.1	Spezifische Wärmekapazität . . . . .	95
6.1.1	Spezifische Wärmekapazität im Mischzustand . . . . .	96
6.1.2	Elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand . . . . .	99
6.2	Das obere kritische Magnetfeld . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Anomalien in der spezifischen Wärme bei sehr tiefen Temperaturen</b>	<b>106</b>
7.1	Die Serie $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	106
7.2	Die Verbindung $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	109
7.3	Die Verbindung $\text{Tb}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	111
<b>8</b>	<b>Der Supraleiter <math>\text{NbTi}</math></b>	<b>112</b>
8.1	Spezifische Wärme im Magnetfeld . . . . .	113
8.2	Oberes kritisches Feld . . . . .	117
<b>9</b>	<b>Zusammenfassende Betrachtungen</b>	<b>119</b>
	<b>Quellenverzeichnis</b>	<b>124</b>
	<b>Anhang</b>	<b>133</b>



<b>A</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>133</b>
<b>B</b>	<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>135</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>137</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>139</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Vergleich der spezifischen Wärme von Aluminium im supraleitenden und normalleitenden Zustand. . . . .	19
2.2	Phasendiagramm des Supraleiters II. Art. . . . .	20
2.3	Anpassung von $H_{c2}(T)$ bei $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im Rahmen des Zweiband-Modells. . . . .	22
2.4	Oberes kritisches Magnetfeld $H_{c2}(T)$ gemäß des effektiven Zweiband-Modells für verschiedene Verunreinigungsstrecken. . . . .	23
2.5	Elektronenbeitrag $c_{es}(T)$ zur Wärmekapazität von supraleitendem Vanadium und Zinn. . . . .	24
3.1	Schematischer Aufbau eines Glockenkryostaten. . . . .	35
3.2	Probenanordnung zur Messung der spezifischen Wärmekapazität im Magnetkryostaten. . . . .	36
3.3	Schematischer Aufbau eines $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostaten. . . . .	37
3.4	Schematische Probenanordnung zur Messung der Transporteigenschaften. . . . .	38
3.5	Thermokraft von Au/Fe-Chromel-Thermoelementen. . . . .	39
3.6	Absolute Thermokraft der verwendeten Cu-Drähte. . . . .	40
3.7	Wärmekapazität der Addenda der im Glockenkryostaten verwendeten Anordnung. . . . .	42
3.8	Schematische Probenanordnung zur Messung der spezifischen Wärmekapazität bei Verwendung des dynamischen Relaxationsverfahrens. . . . .	43
3.9	Temperatur-Zeit-Verlauf bei der dynamischen Relaxationsmethode. . . . .	44
3.10	Temperatur-Zeit-Verlauf bei der Heizimpulsmethode mit langen thermischen Relaxationszeiten. . . . .	46
3.11	Wärmekapazität der Addenda der im Magnetkryostaten verwendeten Anordnung. . . . .	47
3.12	Spezifische Wärme von Aluminium im Bereich $3,5\text{ K} \leq T \leq 19\text{ K}$ . . . . .	48
3.13	Temperatur-Zeit-Verlauf der Heizimpulsmethode mit kurzen thermischen Relaxationszeiten. . . . .	49
3.14	Wärmekapazität der Addenda der im $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungskryostaten verwendeten Anordnung. . . . .	50
3.15	Spezifische Wärme von Cu bei $T < 1\text{ K}$ . . . . .	51

3.16	Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme anhand der Ergebnisse einer $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe. . . . .	52
4.1	Kristallstruktur der Borkarbid-Supraleiter . . . . .	56
4.2	Totale und partielle Zustandsdichten von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	57
4.3	Übergangstemperatur $T_c$ in Abhängigkeit vom Elementarzellenvolumen $V$ bei Proben der $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Serie. . . . .	58
4.4	Spezifischer Widerstand von $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ . . . . .	59
4.5	Spezifische Wärme von $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ . . . . .	62
4.6	Parameter des spezifischen Widerstands von $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ . . . . .	64
4.7	Thermische Leitfähigkeit von $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ . . . . .	66
4.8	Reduzierte Lorenzzahlen $L/L_0$ von $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ . . . . .	67
4.9	Absolute Thermokraft $S$ von $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ . . . . .	68
4.10	Thermokraft dividiert durch die Temperatur $S/T$ über $1/T^2$ von $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ . . . .	70
5.1	Magnetfeldabhängigkeit des Koeffizienten des $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme $\gamma(H)$ von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	74
5.2	Spezifische Wärme von $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ und 1 im Nullfeld. . .	75
5.3	Spezifische Wärme von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Magnetfeldern bis 8 Tesla. . . . .	76
5.4	Magnetfeldabhängigkeit von $\gamma(H)$ bei $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	77
5.5	Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme $c_{es}(T)$ von $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	79
5.6	Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme $c_{es}(T)$ von $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ in einfach-logarithmischer Darstellung über $T_c/T$ . . . . .	81
5.7	Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme $c_{es}(T)$ von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in einfach-logarithmischer Darstellung über $T_c/T$ und Vergleich mit Modellvorstellungen. . . . .	82
5.8	Elektronenbeitrag zur spezifischen Wärme $c_{es}(T)$ im Magnetfeld von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . . .	83
5.9	Entropiedifferenzen im Nullfeld, bei 0,5 und 1 Tesla für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	84
5.10	Differenzen der spezifischen Wärme zwischen supraleitendem und normalleitendem Zustand bei $\text{Y}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ . . . . .	85
5.11	Entropiedifferenzen im Nullfeld und bei 0,5; 1 sowie 3 Tesla für $\text{Y}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ . .	86
5.12	Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds von $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ . . .	87
5.13	Stöchiometrieabhängigkeiten von $H_{c2}^*$ und des Krümmungsparameters $\beta$ der Magnetfeldabhängigkeit von $\gamma(H)$ bei der $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie. . . . .	88
5.14	Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds von $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ aus Suszeptibilitätsmessungen. . . . .	89

5.15	Abhängigkeit der Übergangstemperatur ( $T_c$ ), der Sommerfeldkonstanten ( $\gamma_N$ ), des oberen kritischen Feldes ( $H_{c2}(0)$ ), des Krümmungsparameters von $\gamma(H)$ ( $\beta$ ) sowie der Krümmung des oberen kritischen Feldes $H_{c2}(T)$ ( $\alpha$ ) von der Y-Konzentration ( $x$ ) bei der $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie. . . . .	90
5.16	Variation der Übergangstemperatur $T_c$ mit dem Ni-Ni-Abstand bei nichtmagnetischen $RNi_2B_2C$ -Verbindungen. . . . .	91
5.17	Zustandsdichte ( $N(0)$ ), Sommerfeldkonstante ( $\gamma_N$ ) und Elektron-Phonon-Kopplungskonstante ( $\lambda_{el-ph}$ ) bei $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ in Abhängigkeit von $x$ . . . . .	92
6.1	Magnetfeldabhängigkeit von $\gamma(H)$ für $Y(Ni_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ - und $Nb_{1-x}Ta_xSe_2$ -Einkristalle. . . . .	94
6.2	Oberes kritisches Feld von $Y(Ni_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ - und $Nb_{1-x}Ta_xSe_2$ -Einkristallen. . . . .	95
6.3	Spezifische Wärme von $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ . . . . .	96
6.4	Spezifische Wärme von $Y(Ni_{0,9}Pt_{0,1})_2B_2C$ in Magnetfeldern bis 6 Tesla. . . . .	97
6.5	Magnetfeldabhängigkeit von $\gamma(H)$ bei $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ . . . . .	98
6.6	Magnetfeldabhängigkeit von $\gamma(H)$ bei $Y(Ni_{0,75}Pt_{0,25})_2B_2C$ . . . . .	100
6.7	Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme $c_{es}(T)$ von $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ . . . . .	101
6.8	Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme $c_{es}(T)$ von $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ in einfach-logarithmischer Darstellung über $T_c/T$ . . . . .	102
6.9	Temperaturabhängigkeit von $H_{c2}(T)$ bei $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ . . . . .	103
6.10	Parameter $H_{c2}^*$ und $\alpha$ des oberen kritischen Magnetfelds von $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ in Abhängigkeit von der Pt-Konzentration $y$ . . . . .	104
6.11	Abhängigkeit der Übergangstemperatur ( $T_c$ ), der Sommerfeldkonstanten ( $\gamma_N$ ), des oberen kritischen Feldes ( $H_{c2}(0)$ ), des Krümmungsparameters von $\gamma(H)$ ( $\beta$ ) sowie der Krümmung des oberen kritischen Feldes $H_{c2}(T)$ ( $\alpha$ ) von der Pt-Konzentration ( $y$ ) bei der $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ -Serie. . . . .	105
7.1	Spezifische Wärme der $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie im Bereich $0,02\text{ K} \leq T \leq 20\text{ K}$ . . . . .	107
7.2	Spezifische Wärme der $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie unterhalb von 1 K. . . . .	108
7.3	Spezifische Wärme von $PrNi_2B_2C$ im Bereich $0,1\text{ K} \leq T \leq 70\text{ K}$ . . . . .	109
7.4	Spezifische Wärme von $PrNi_2B_2C$ im Bereich unterhalb von 1 K. . . . .	110
7.5	Spezifische Wärme von $Tb_{0,4}Y_{0,6}Ni_2B_2C$ im Bereich von 0,2 K bis 20 K. . . . .	111
8.1	Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme von polykristallinem $Nb_{37}Ti_{63}$ . . . . .	113
8.2	Elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärme von NbTi im Magnetfeld. . . . .	114
8.3	Magnetfeldabhängigkeit des $T$ -linearen Beitrags zur Wärmekapazität bei NbTi. . . . .	115

8.4	Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme $c_{es}(T)$ von NbTi in einfach-logarithmischer Darstellung über $T_c/T$ . . . . .	116
8.5	Oberes kritisches Magnetfeld von NbTi. . . . .	117

# Tabellenverzeichnis

4.1	Kristallographische Eigenschaften der $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Serie. . . . .	60
4.2	Parameter des spezifischen elektrischen Widerstands der $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Proben bei tiefen Temperaturen. . . . .	61
4.3	Parameter der spezifischen Wärme bei den Proben der $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Serie. . . . .	65
4.4	Anpassungsparameter des <i>Phonon-Drag</i> -Terms und des Elektronendiffusionsbeitrags zur Thermokraft der $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Serie. . . . .	71
5.1	Sommerfeldkonstanten $\gamma_N$ und Krümmungsparameter $\beta$ der $H$ -Abhängigkeit von $\gamma(H)$ der $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie. . . . .	78
5.2	Supra- und normalleitende Eigenschaften der $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie. . . . .	90
6.1	Sommerfeldkonstanten $\gamma_N$ und Krümmungsparameter $\beta$ der $H$ -Abhängigkeit von $\gamma(H)$ der $\text{Y}(\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y)_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie. . . . .	99
6.2	Supra- und normalleitende Eigenschaften der $\text{Y}(\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y)_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie. . . . .	105
7.1	Werte der Tieftemperatur-Schottky-Aufspaltung $\Delta$ bei der $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie.	108

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Eigenschaften supraleitender Materialien sind seit langem Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Das Interesse an den Besonderheiten des supraleitenden Zustands liegt vor allem in dem Wunsch begründet, Supraleiter (SL) technisch zu nutzen und anzuwenden, aber auch das Phänomen der Supraleitung überhaupt zu verstehen. Mitte der Achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts, als man bei der Entwicklung neuer supraleitender Verbindungen bezüglich der Übergangstemperatur große Fortschritte erzielte und die Hochtemperatursupraleiter (HTSL) entdeckte [1], rückte die Forschung auf diesem Gebiet in den Vordergrund. Diese HTSL (Kuprat-Supraleiter) haben eine kristallographische Schichtstruktur, bei der Kupferoxidebenen wesentlichen Einfluß auf die Supraleitung (SL) haben. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die sich in vielen ihrer supraleitenden Eigenschaften deutlich von den bis dahin bekannten supraleitenden Verbindungen, z.B. den intermetallischen A15-Legierungen oder den supraleitenden Elementen, unterscheiden. Die Eigenschaften dieser neuen Klasse von Supraleitern können im Rahmen der von Bardeen, Cooper und Schrieffer entwickelten Theorie (BCS-Theorie), die auf einer phononeninduzierten attraktiven Wechselwirkung zwischen den korrelierten Elektronen beruht, nicht befriedigend beschrieben werden. Auch heute noch ist der Mechanismus der Supraleitung bei den HTSL Gegenstand der aktuellen Forschung, bisher konnte er noch nicht vollständig aufgeklärt werden.

Die Entdeckung einer weiteren Klasse von Supraleitern, den intermetallischen Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid (-Nitriden) im Jahr 1994 fand ebenfalls sehr großes Interesse [2,3]. Aufgrund einer Vielzahl ungewöhnlicher Eigenschaften, z.B. der hohen Sprungtemperaturen von bis zu 23 K [4], welche mit denen der intermetallischen A15-Verbindungen vergleichbar sind, oder des Wechselspiels zwischen magnetischer Ordnung und Supraleitung (siehe z.B. Ref. [5]), wurde die Erforschung dieser supraleitenden Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid intensiv vorangetrieben. Die relativ große Anzahl supraleitender Verbindungen, bedingt durch die Möglichkeit der Variation des Seltenerd-Elements und des Übergangsmetalls, ist ebenfalls ein Grund für das große Interesse an den Borkarbid.

Bei den Seltenerd-Nickel-Borkarbid, den  $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen mit  $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$  und  $\text{Y}$  konnte Supraleitung beobachtet werden. Koexistenz zwischen Supraleitung und magnetischer Ordnung tritt bei den meisten Verbindungen auf, die schwere Seltenerd-Elemente enthalten. Bei diesen Verbindungen variiert das Verhältnis der Übergangstemperatur der Supraleitung zur antiferromagnetischen Ordnungstemperatur  $T_c/T_N$  in einem relativ weiten Bereich (z.B.  $T_c/T_N = 11 \text{ K}/1,5 \text{ K}$  bei  $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$  oder  $T_c/T_N = 6 \text{ K}/10 \text{ K}$  bei  $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ).

Wie bei den HTSL ist der Mechanismus der Supraleitung bei den Borkarbid noch nicht endgültig aufgeklärt. Die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Das Bild der anisotropen  $s$ -Wellen-Supraleitung wird dabei in vielen Fällen favorisiert. Dennoch gibt es Argumente für einen möglichen unkonventionellen Paarungsmechanismus ( $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung) bei den Borkarbid-Supraleitern, die durch folgende experimentelle Befunde unterstützt werden [6]: Die nichtlineare Magnetfeldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags in der spezifischen Wärme, der von den normalleitenden Zuständen der Flußschlauchkerne herrührt ( $\gamma(H) \propto \sqrt{H}$ ) [7, 8], die nichtexponentielle Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand (z.B. in Ref. [9]), die Anisotropie des oberen kritischen Feldes dieser Typ-II-Supraleiter (z.B. bei  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [10]) oder der vom äußeren Magnetfeld induzierte Übergang vom hexagonalen zum quadratischen Flußliniengitter bei  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [11] oder bei  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [12]. Weiterhin ist in diesem Zusammenhang der ungewöhnliche Bor-Isotopeneffekt der Übergangstemperatur  $T_c$  zu nennen [13, 14]. Die Temperaturabhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme  $c_{es}(T) \propto T^3$  schließt ein punkthafes Verschwinden der Energielücke auf der Fermifläche nicht aus ( $p$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung). Obwohl die angeführten Aussagen für eine mögliche unkonventionelle Supraleitung ( $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters) bei den Borkarbid sprechen, kann man die erwähnten Eigenschaften alternativ im Rahmen eines anisotropen  $s$ -Wellen-Bildes der Supraleitung verstehen. Die widersprüchlichen Aussagen bezüglich des Ordnungsparameters in der Literatur stellen neben den bereits erwähnten, interessanten und ungewöhnlichen Eigenschaften einen weiteren Grund für die Auswahl der Seltenerd-Übergangsmetall-Verbindungen und die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit dar.

Die kristallographische Schichtstruktur der Borkarbide [15], die eine modifizierte Form der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur darstellt, ähnelt der Struktur der HTSL. Durch die Erforschung der neuen supraleitenden intermetallischen Borkarbid-Verbindungen erwartete man deshalb auch auf dem Gebiet der sogenannten unkonventionellen SL weitere Fortschritte.

Das Anliegen dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der Untersuchung der thermischen und elektrischen Tieftemperatureigenschaften, wie der spezifischen Wärmekapazität, der thermischen Leitfähigkeit, des spezifischen elektrischen Widerstands und der Thermokraft, zum weiteren Verständnis der SL dieser neuen intermetallischen Verbindungen beizutragen. Dabei steht die



---

Untersuchung von Mischreihen der Ausgangssubstanz  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und damit des Einflusses von Unordnung im kristallographischen Aufbau auf diese Eigenschaften im Vordergrund. Es wird neben der Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung innerhalb des Homogenitätsgebiets, die im wesentlichen in der Variation des Bor-Gehalts resultiert ( $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ ), der Einfluß von gezielt hervorgerufener Unordnung durch isoelektronische Substitutionen des Seltenerd-Elements auf die thermischen und supraleitenden Eigenschaften systematisch untersucht. Die Messungen konzentrieren sich auf die nichtmagnetischen Verbindungen, wie  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  sowie eine  $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe, bei der Yttrium (Y) partiell durch Lutetium (Lu) ersetzt ist. Durch isoelektronische Substitutionen soll gewährleistet werden, daß die erzeugte Unordnung, deren Ursache im wesentlichen in den unterschiedlichen Radien der substituierten Ionen liegt, die elektronischen Eigenschaften nicht entscheidend verändert. In diesem Zusammenhang soll weiterhin der Einfluß isoelektronischer Substitutionen des Übergangsmetalls untersucht und Nickel (Ni) zum Teil durch Platin (Pt) ersetzt werden. Man erwartet bei diesen Substitutionen einen deutlich größeren Unordnungseffekt als bei Substitution des Y durch Lu, da das scharfe Maximum der Zustandsdichte der Elektronen hauptsächlich durch Ni-3d-Zustände gebildet wird. Die Fermienergie wird durch den Austausch der Elemente (Y,Lu) oder (Ni,Pt) bezüglich ihrer Lage zum lokalen Maximum der Zustandsdichte der Elektronen nicht wesentlich verändert. Deshalb wird in dieser Arbeit eine  $\text{Y}(\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y)_2\text{B}_2\text{C}$ -Mischreihe untersucht.

Von besonderem Interesse sind die magnetfeldabhängige spezifische Wärmekapazität sowie die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfeldes dieser Typ-II-Supraleiter. Anhand der erzielten Ergebnisse bezüglich der spezifischen Wärme als auch des oberen kritischen Feldes sollten Aussagen zum Einfluß der Unordnung auf die supraleitenden Eigenschaften und eine Einordnung der untersuchten Systeme als „saubere“ oder „schmutzige“ Supraleiter entsprechend im *clean* oder *dirty limit* möglich sein. Die Symmetrie des Ordnungsparameters der Supraleitung soll anhand der erzielten Resultate auch im Vergleich zu Ergebnissen aus der Literatur diskutiert werden.

Da bisher keine Aussagen zur spezifischen Wärmekapazität der Borkarbide bei Temperaturen unterhalb von 1 K veröffentlicht wurden, sollten entsprechende Messungen durchgeführt werden. Auftretende Tieftemperaturanomalien in der spezifischen Wärme mit unterschiedlichen Ursachen werden diskutiert.

Ein weit bekannter und technisch vielfältig angewandter sowie umfangreich charakterisierter SL Niob-Titan (NbTi) wird in die Untersuchungen einbezogen, um die relevanten supraleitenden Eigenschaften der Borkarbid-Supraleiter mit denen eines konventionellen ungeordneten Supraleiters vergleichen zu können.

## Kapitel 2

# Grundlagen der Supraleitung

Nachdem es Heike Kamerlingh Onnes im Jahr 1908 gelungen war, Helium als letztes der Edelgase zu verflüssigen, entdeckte er im Jahre 1911 das Phänomen der Supraleitung (SL) erstmals an Quecksilber (Hg) mit einer Sprungtemperatur  $T_c \approx 4,2\text{K}$ . Zunächst war das Absinken des elektrischen Widerstands unterhalb dieser Sprungtemperatur auf einen unmeßbar kleinen Wert festgestellt worden. Bei vielen weiteren experimentellen Untersuchungen und theoretischen Deutungen dieses Verhaltens stellte sich heraus, daß die Ursache dieses Phänomens in einer attraktiven Wechselwirkung der Elektronen liegt. Eine der etablierten Vorstellungen für diesen Mechanismus ist die phononeninduzierte anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen, die der Coulomb-Abstoßung entgegenwirkt. Diese Vorstellung wurde auch durch den experimentell bestätigten Isotopeneffekt unterstützt (z.B. bei Zn [16]). Demnach hängt die Sprungtemperatur der SL  $T_c$  von der Masse der Atome  $m$  in der Form

$$T_c \propto \frac{1}{m^\beta} \quad (2.1)$$

ab. Für viele supraleitende Elemente wurde diese Abhängigkeit mit  $\beta \approx 0,5$  beobachtet. Es wurden aber auch von diesem abweichende Werte oder gar keine Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Isotopenmasse  $T_c(m)$  beobachtet. Untersuchungen der Substitutionen von  $^{16}\text{O}$  durch  $^{18}\text{O}$  beim Hochtemperatursupraleiter (HTSL)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) beispielsweise zeigten keine Abhängigkeit der Sprungtemperatur  $T_c$  von der Sauerstoff-Isotopenmasse  $m$  [17]. Uran weist mit  $\beta \approx -2,2$  sogar einen negativen Isotopeneffekt auf [18]. Aus diesem Grund entstanden Vorstellungen zu nichtphononenvermittelten (unkonventionellen) Mechanismen der Supraleitung, insbesondere für die HTSL-Kuprate. Bezüglich der im Rahmen dieser Arbeit relevanten Borkarbid-Verbindungen wurde bisher über den Isotopeneffekt des Bors berichtet [13, 14]. Der Unterschied im Isotopenkoeffizienten  $\beta$  für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $\beta = 0,11$ ) und für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $\beta = 0,21$ ) ist im Rahmen des phononenvermittelten Supraleitungsmechanismus für diese beiden sehr ähnlichen Supraleiter ebenso wie die deutlich von  $\beta = 0,5$  abweichenden Absolutwerte schwer zu interpretieren. Aufgrund der beobachteten Abweichungen des Isotopenkoeffizienten vom Wert

0,5 wurden diese Verbindungen auch im Sinne unkonventioneller Supraleitung diskutiert [19,20].

Die BCS-Theorie der Supraleitung [21] beruht auf der Annahme eines Phononenmechanismus als Ursache für die anziehende Wechselwirkung der korrelierten Elektronen. Die Stärke dieser Elektron-Phonon-Kopplung (el-ph) wird durch die Kopplungskonstante  $\lambda_{el-ph}$  beschrieben. Sie ist gegeben durch:

$$\lambda_{el-ph} = 2 \int \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega), \quad (2.2)$$

wobei  $\alpha$  eine effektive Kopplung ist und  $F(\omega)$  die Phononenzustandsdichte. Man spricht von starker Kopplung bei  $\lambda_{el-ph} \gg 1$ , mittelstarker Kopplung bei  $\lambda_{el-ph} \approx 1$  und von schwacher Kopplung bei  $\lambda_{el-ph} \ll 1$ . Man nennt  $\lambda_{el-ph}$  auch „Massenvergrößerungsfaktor“, da die effektive Masse der Elektronen bei Supraleitern  $m^*$  scheinbar größer ist als  $m_e$

$$\frac{m^*}{m_e} = 1 + \lambda_{el-ph}. \quad (2.3)$$

Der in vielen Zusammenhängen auftauchende Faktor  $1 + \lambda_{el-ph}$  wird Renormierungsfaktor genannt. Für die Übergangstemperatur der Supraleitung  $T_c$  liefert die BCS-Theorie im Falle schwacher Kopplung den Ausdruck

$$T_c = 1,13 \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{N(0)V_0}\right) = 1,13 \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{\lambda_{el-ph}}\right), \quad (2.4)$$

der mit  $\omega_D \propto 1/\sqrt{m}$  (Debye-Frequenz) die Abhängigkeit  $\beta = 0,5$  widerspiegelt.  $N(0)$  ist die Zustandsdichte an der Fermikante und  $V_0$  eine effektive anziehende Elektron-Wechselwirkung.

Die Eliashberg-Theorie erweitert die BCS-Theorie durch die Berücksichtigung des dynamischen Phononenaustausches mit den Elektronen als Ursache für die effektive anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Auf der Grundlage dieses Modells konnte McMillan unter Einbeziehung der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung eine Beziehung für die Übergangstemperatur  $T_c$  mittelstark gekoppelter Supraleiter ableiten [22]:

$$T_c = \frac{\hbar\omega_{log}}{1,2 k_B} \exp\left[-\frac{1,04(1 + \lambda_{el-ph})}{\lambda_{el-ph} - \mu^*(1 + 0,62\lambda_{el-ph})}\right], \quad (2.5)$$

wobei  $\omega_{log}$  die logarithmisch gemittelte Phononenfrequenz und  $\mu^*$  das Coulomb-Pseudopotential darstellen. Die Phononenfrequenz  $\omega_{log}$  ist der Debye-Frequenz  $\omega_D$  proportional und  $\mu^*$  charakterisiert die abstoßende Wechselwirkung. Für den Fall starker Kopplung ergibt sich mit einer charakteristischen Phononenfrequenz  $\omega_E$  (z.B. in Ref. [23]):

$$T_c = 0,183 \sqrt{\lambda_{el-ph}} \omega_E. \quad (2.6)$$

Beim Übergang in den supraleitenden Zustand (sl-Zustand) beginnen sich normaleitende (nl) Elektronen zu paaren (Cooperpaare). Diese Cooperpaare können durch eine gemeinsame kohärente Wellenfunktion beschrieben werden, da sie der Bose-Einstein-Statistik unterliegen. Ihre Bindungsenergie beträgt  $2\Delta(T)$ . Die Energielücke ist temperaturabhängig und strebt für  $T \rightarrow T_c$

gegen den Wert Null. Sie wird zu tiefen Temperaturen konstant, erreicht einen Sättigungswert  $\Delta(0)$ , der im Rahmen der BCS-Theorie gegeben ist durch:

$$\Delta(T = 0) = \Delta(0) = 2\hbar\omega_D \frac{\exp(-1/\lambda_{el-ph})}{1 - \exp(-1/\lambda_{el-ph})}, \quad (2.7)$$

woraus sich im Fall schwacher Kopplung

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \exp(-1/\lambda_{el-ph}) \quad (2.8)$$

und im Fall starker Kopplung

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \lambda_{el-ph} \quad (2.9)$$

ableiten läßt [23]. Unter Verwendung von Gl. (2.4) und Gl. (2.8) kann für den Fall schwacher Kopplung der bekannte und für konventionelle Supraleiter universelle Zusammenhang

$$\Delta(0) = 1,76 k_B T_c \quad (2.10)$$

hergeleitet werden.

Der supraleitende Grundzustand ähnelt der Bose-Einstein-Kondensation. Der Vergleich mit einem Bose-Einstein-Kondensat ist aber nur zutreffend, wenn ausschließlich der Grundzustand betrachtet wird. Höhere angeregte Zustände existieren nur in Form von ungepaarten Elektronen, wo es sich nicht mehr um Bosonen handelt.

Im einfachsten Bild des sl-Zustands konventioneller SL wird von einer isotropen Energielücke (im  $\vec{k}$ -Raum) ausgegangen. Die anziehende Wechselwirkung wird über das Gitter vermittelt. Der supraleitende Ordnungsparameter weist in diesem Fall  $s$ -Wellen-Symmetrie auf. Von  $d$ -Wellen-Supraleitern spricht man, wenn die Energielücke entlang ganzer Linien auf der Fermifläche verschwindet. Bei  $p$ -Wellen-Symmetrie verschwindet die Energielücke punktwise auf der Fermifläche. Diese unterschiedlichen Formen der Energielücke spiegeln sich in verschiedenen physikalischen Eigenschaften im sl-Zustand wider, wie z.B. in der Temperaturabhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, worauf später näher eingegangen wird.

Neben der Besonderheit des verschwindenden ohmschen Widerstands, die im wesentlichen auf die Existenz einer kohärenten Wellenfunktion für alle Cooperpaare zurückzuführen ist, sind SL auch durch ein besonderes Verhalten im externen Magnetfeld gekennzeichnet. Der magnetische Fluß wird im sl-Zustand aus dem Supraleiter herausgedrängt, d.h. die Magnetisierung ist dem äußeren Feld entgegen gerichtet (Meissner-Ochsenfeld-Effekt) [24]. SL sind dementsprechend Diamagnete. Abhängig davon, wie ein äußeres Magnetfeld in einen Supraleiter eindringt, d.h. wie die Magnetisierung vom externen Feld abhängt, unterscheidet man Supraleiter I. und II. Art. Die bisherigen Betrachtungen treffen bei Supraleitern I. Art zu.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbidern handelt es sich wie bei den meisten intermetallischen Legierungen um Supraleiter II. Art. Als Unterscheidungskriterium gilt der Ginsburg-Landau-Parameter  $\kappa$

$$\kappa(T) = \frac{\lambda(T)}{\xi_{GL}(T)}, \quad (2.11)$$

wobei  $\lambda$  die Eindringtiefe und  $\xi_{GL}$  die Ginsburg-Landau-Kohärenzlänge ist. Es gilt

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{für SL I. Art} \quad (2.12)$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{für SL II. Art.} \quad (2.13)$$

Aus der Entdeckung sowohl der HTSL als auch weiterer „exotischer“ SL ergaben sich für die Supraleiterforschung neue Fragestellungen. Die Aufgabe besteht in der Ableitung einer effektiven anziehenden Wechselwirkung in einem stark korrelierten Elektronensystem, das nicht durch eine Fermiflüssigkeit beschrieben werden kann. Bisherige experimentelle Ergebnisse deuten aber darauf hin, daß trotz unterschiedlicher Wechselwirkungsmechanismen die grundsätzlichen Eigenschaften der supraleitenden Phase auch bei unkonventionellen SL erhalten bleiben.

## 2.1 Supraleiter I. Art

Bei Supraleitern I. Art wird unterhalb des kritischen Magnetfelds  $H_c$ , das im Falle massiver SL dem thermodynamischen kritischen Feld  $H_{cth}$  entspricht, der magnetische Fluß bis auf einen Bereich an der Oberfläche des SL herausgedrängt (Meissner-Phase).  $H_{cth}$  ergibt sich aus der Differenz der Gibbs-Funktionen im normal- und supraleitenden Zustand. An der Oberfläche fällt der magnetische Fluß exponentiell zum Inneren des SL mit  $\lambda$ , der magnetischen Eindringtiefe, ab. In diesem Randgebiet fließen supraleitende Abschirmströme, die auch exponentiell ins Innere des SL abklingen. Die Abschirmströme bewirken, daß die Magnetisierung innerhalb des SL vom Betrag genauso groß ist wie das externe Feld, nur entgegengesetzt gerichtet, so daß die magnetische Induktion im SL verschwindet:  $B = \mu_0(H + M)$  und  $M = -H$  für  $H < H_c$ .

Wird das externe Feld über den Wert von  $H_c(T)$  erhöht, bricht die SL zusammen, die Magnetisierung fällt auf den Wert Null ab und das äußere Feld durchsetzt den Supraleiter vollständig.

Für SL I. Art gelten die bereits erwähnten Beziehungen des Zweiflüssigkeitsmodells, in dem die Koexistenz von normalleitenden Elektronen und Cooperpaaren beschrieben wird.

### 2.1.1 Das kritische Magnetfeld

Das kritische Magnetfeld bei SL I. Art trennt den Bereich zwischen supraleitendem und normalleitendem Bereich. Seine Temperaturabhängigkeit ist durch den empirischen quadratischen

## Zusammenhang

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.14)$$

gegeben. Die zweite Ableitung des kritischen Feldes nach der Temperatur ist im gesamten Bereich unterhalb von  $T_c$  temperaturunabhängig und negativ. Supraleiter I. Art besitzen damit ein kritisches Magnetfeld, das im gesamten Temperaturbereich  $0 \leq T \leq T_c$  und damit auch in der Nähe von  $T_c$  eine negative Krümmung aufweist.

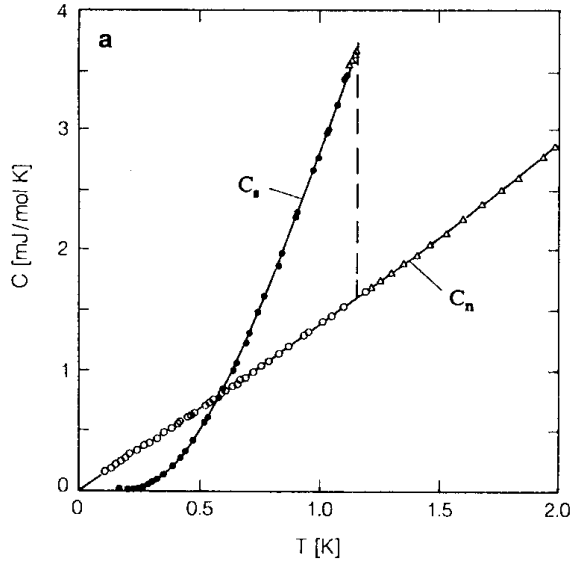
### 2.1.2 Spezifische Wärme

Der auftretende Sprung in der spezifischen Wärme bei der Sprungtemperatur  $T_c$  am Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand kann als ein Beweis für die Existenz einer Energielücke betrachtet werden. Der sl-Zustand ist im Vergleich zum nl-Zustand bei Temperaturen  $0 \leq T \leq T_c$  der geordnetere und hat deshalb die kleinere Entropie ( $S_s < S_n$ ). Die Entropiedifferenz zwischen nl- und sl-Zustand verschwindet für  $T \rightarrow T_c$ . Es tritt deshalb beim Übergang nl-  $\rightarrow$  sl-Zustand bei  $T_c$  ohne Magnetfeld keine Umwandlungs- bzw. latente Wärme auf. Die Entropie bleibt erhalten. Die Entropiedifferenz

$$S_s(T) - S_n(T) = - \int_{T < T_c}^{T_c} \frac{c_s - c_n}{T'} dT' \quad (2.15)$$

geht sowohl für  $T \rightarrow T_c$  als auch für  $T \rightarrow 0$  gegen Null. Der Übergang im Nullfeld ist ein Phasenübergang 2. Ordnung [25]. Wird der supraleitende Übergang aber durch ein Magnetfeld zu tieferen Temperaturen verschoben, so ist die Entropieerhaltung bei der Temperatur des Übergangs im Feld  $T < T_c$  nicht gewährleistet und es gilt  $S_s - S_n < 0$ . Daraus resultierend handelt es sich bei SL I. Art beim Übergang im Magnetfeld  $H < H_c$  um einen Phasenübergang 1. Ordnung. Die Entropie bleibt aufgrund der auftretenden latenten Wärme nicht erhalten.

Da die Entropiedifferenz sowohl für  $T \rightarrow T_c$  als auch für  $T \rightarrow 0$  bei  $\mu_0 H = 0$  T gegen Null geht, muß  $S_s(T) - S_n(T)$  bei einer dazwischenliegenden Temperatur  $0 < T < T_c$  ein Minimum besitzen. Bei dieser Temperatur sind die Beiträge der Elektronen im sl- und im nl-Zustand (wenn die SL durch ein Magnetfeld unterdrückt wird) gerade gleich groß. Bei tieferen Temperaturen ist der Beitrag der Elektronen im sl-Zustand kleiner als im nl-Zustand und bei höheren Temperaturen umgekehrt. Der Beitrag des Gitters ist im allgemeinen unabhängig vom äußeren Magnetfeld. Abb. 2.1 zeigt einen Vergleich der spezifischen Wärme von Aluminium im supraleitenden und normalleitenden Zustand unterhalb von 2 K.



**Abbildung 2.1:**

Vergleich der spezifischen Wärme von Aluminium im supraleitenden ( $C_s$ ) und normalleitenden ( $C_n$ ) Zustand. Nach Ref. [35, 36].

## 2.2 Supraleiter II. Art

Supraleiter II. Art sind dadurch gekennzeichnet, daß oberhalb eines bestimmten externen magnetischen Feldes ( $\mu_0 H_{c1}$ ) der magnetische Fluß in Form von Flußschläuchen<sup>1</sup> parallel zum Feld in den SL eindringt. Dieser Zustand wird Mischzustand oder Shubnikovphase genannt. Unterhalb von  $H_{c1}$  wird der Fluß wie bei SL I. Art vollständig aus der Probe gedrängt (Meissnerphase), die magnetische Flußdichte verschwindet. An der Probenoberfläche fließen feldabschirmende Supraströme.

Ein Flußschlauch schließt einen Flußquant

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Vs} \quad (2.16)$$

ein ( $h$ -Plancksches Wirkungsquantum,  $e$ -Elementarladung). Ein Flußschlauch besitzt einen Kern<sup>2</sup> von der Größe der Kohärenzlänge  $\xi$ , in dem die Wellenfunktion der Cooperpaare auf den Wert Null im Zentrum abfällt. Damit existieren in den Flußschlauchkernen normalleitende Elektronenzustände. Um den Kern fließen Supraströme, die dafür sorgen, daß die Quantisierungsbedingung (2.16) erfüllt wird. Wird das externe Magnetfeld im Bereich  $H_{c1} < H < H_{c2}$  erhöht, wächst die Zahl der Flußschläuche an. Erreicht das externe Magnetfeld die obere kritische Feldstärke  $H_{c2}$ , wird die Dichte der Flußschläuche so groß, daß sich deren normalleitende Kerne überlappen und der Supraleiter damit normalleitend wird. Im wachsenden Feld im Bereich  $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$  nimmt die Zahl normalleitender Elektronenzustände zu. Anhand experimenteller Daten des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(0)$  für  $T \rightarrow 0$  kann die Kohärenzlänge  $\xi$  aus dem Wert des oberen kritischen

<sup>1</sup>engl.: *vortex*

<sup>2</sup>engl.: *vortex core*

Feldes bei tiefen Temperaturen  $H_{c2}(0)$  mit Hilfe des Zusammenhangs

$$\xi^2 = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 H_{c2}(0)} \quad (2.17)$$

bestimmt werden.

### 2.2.1 Das obere kritische Magnetfeld $H_{c2}$

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten unmagnetischen Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbididen ist  $H_{c1}$  relativ klein (z.B. 20 bis 30 mT bei  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [26]), d.h. bereits bei relativ kleinen äußeren Feldern beginnt die Ausbildung einer Flußschlauchstruktur.

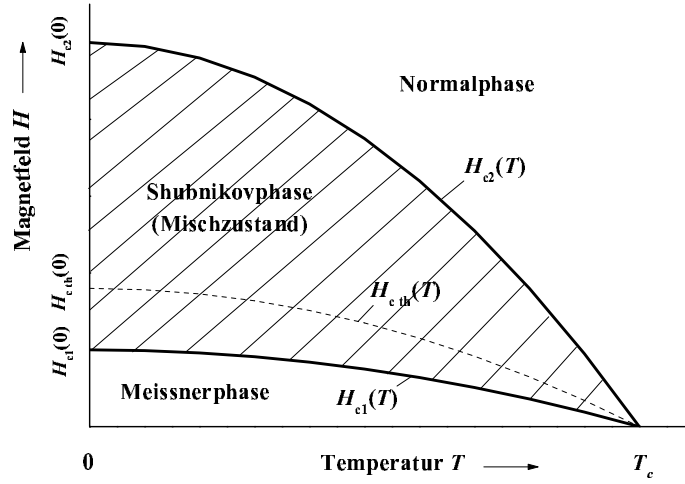


Abbildung 2.2: Phasendiagramm des Supraleiters II. Art.

Man unterscheidet Supraleiter im *clean limit* bzw. im *dirty limit*. Unterscheidungskriterium stellt das Verhältnis zwischen mittlerer freier Weglänge der Elektronen  $l$  und der Kohärenzlänge der Supraleitung  $\xi$  dar. Von Supraleitern im *clean limit* spricht man, wenn die mittlere freie Weglänge deutlich größer ist als die Kohärenzlänge ( $l \gg \xi$ ). Im Fall eines Supraleiters im *dirty limit* gilt  $l \ll \xi$ .

Die Werthamer-Helfand-Hohenberg-Theorie (WHH) [27], welche Abweichungen von der einfachen quadratischen  $T$ -Abhängigkeit des oberen kritischen Feldes beschreibt, liefert einen Zusammenhang zwischen dem Anstieg des oberen kritischen Feldes bei  $T_c$  ( $H'_{c2}(T_c)$ ) und dem Tieftemperaturgrenzwert  $H_{c2}(0)$ :

$$H_{c2}(0) = 0,693 |H'_{c2}(T_c)| T_c \quad \text{dirty limit} \quad \text{bzw.} \quad (2.18)$$

$$H_{c2}(0) = 0,727 |H'_{c2}(T_c)| T_c \quad \text{clean limit.} \quad (2.19)$$



Während das obere kritische Feld  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  im *clean limit* eine positive Krümmung aufweist [28], ist sie bei SL im *dirty limit* im gesamten Temperaturbereich unterhalb von  $T_c$  negativ (s. Abb. 2.2). In Abb. 2.2 ist ein Phasendiagramm für SL II. Art dargestellt. Die unmagnetischen Borkarbid-supraleiter zeigen diese positive Krümmung [6].

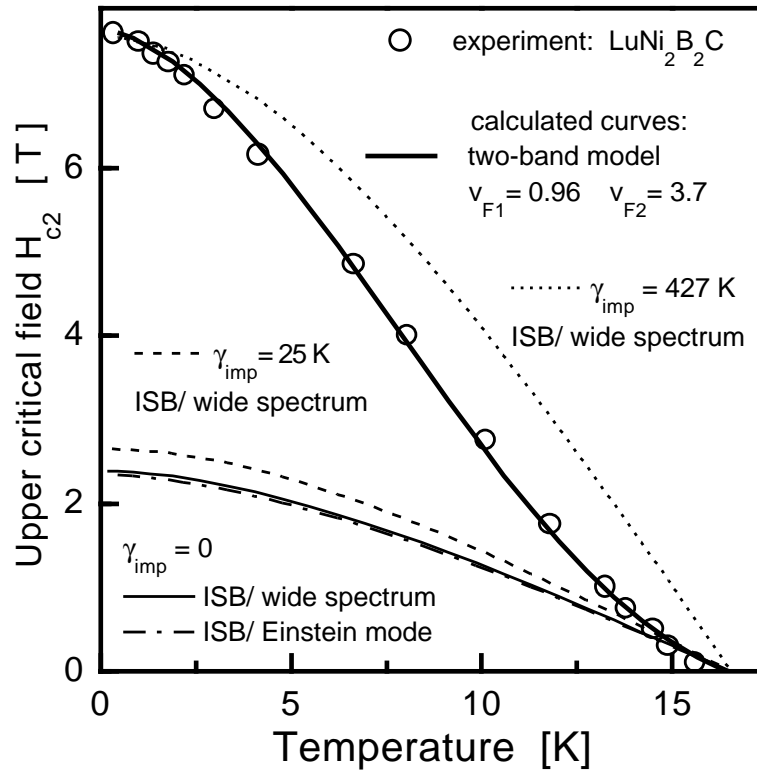
Mit Hilfe des klassischen isotropen Einband-Modell (ISB<sup>3</sup>) auf der Grundlage der Eliashberg-Theorie kann man den Temperaturverlauf von  $H_{c2}(T)$  der unmagnetischen Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid nicht im gesamten Bereich  $0 \leq T \leq T_c$  beschreiben. Wie in Abb. 2.3 für unmagnetisches  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  dargestellt, kann unter Verwendung realistischer Streuraten  $\gamma_{imp} = \hbar v_F / k_{Bl} = 25 \text{ K}$  zwar der Anstieg in der Nähe von  $T_c$  angepasst werden, aber bei tieferen Temperaturen liefert das Einband-Modell zu kleine Werte für das obere kritische Feld. Bei Verwendung viel größerer Streuraten ( $\gamma_{imp} = 427 \text{ K}$ ) gelingt es, den Tieftemperaturgrenzwert  $H_{c2}(0)$  im Rahmen dieses Einband-Modells zu erfassen. Der Verlauf über den gesamten Temperaturbereich, insbesondere die positive Krümmung in der Nähe von  $T_c$  aber sind damit auch nicht befriedigend erklärbar.

Ausgehend von der Eliashberg-Theorie schlagen Shulga *et al.* im Rahmen eines effektiven Zweiband-Modells einen Ausweg vor [29]. Mit der Annahme zweier Bänder von Elektronen, deren Fermigeschwindigkeiten  $v_F$  sich deutlich voneinander unterscheiden, ist es möglich, den Temperaturverlauf von  $H_{c2}(T)$  der unmagnetischen  $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen im gesamten Temperaturbereich  $0 \leq T \leq T_c$  qualitativ und quantitativ zu beschreiben. Dabei werden sowohl die positive Krümmung in der Nähe von  $T_c$ , die Sättigung, die sich in den Abb. 2.3 und Abb. 2.4 in der negativen Krümmung bei tiefen Temperaturen äußert, als auch der Absolutwert  $H_{c2}(0)$  erfaßt. Die Fermigeschwindigkeiten dieser zwei Bänder unterscheiden sich etwa um einen Faktor 4 (in Abb. 2.3 sind für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$   $v_{F1} = 0,96 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$  und  $v_{F2} = 3,7 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$  angegeben). Die Kopplung zwischen den Bändern ist maßgeblich für die positive Krümmung der *clean-limit*-Supraleiter verantwortlich [29].

Der Einfluß von Verunreinigungen wurde in diesem Zusammenhang ebenfalls untersucht. Die Unordnung wird durch die effektive Streuraten  $\gamma_{imp}$  quantifiziert. Die Erhöhung der Unordnung in einem Supraleiter im *clean limit* führt dazu, daß  $H_{c2}(0)$  zunächst sinkt [30]. Ebenso verringert sich dabei die positive Krümmung in der Nähe von  $T_c$ . In Abb. 2.4 ist dieser Bereich durch Streuraten  $\gamma_{imp} \leq 40 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert<sup>4</sup>. Der Bereich kleiner Streuraten wird im Rahmen des Zweiband-Modells als *quasiclean-limit*-Bereich bezeichnet. Die weitere Erhöhung der Unordnung durch Verunreinigungen oder Substitutionen, die durch  $\gamma_{imp} > 40 \text{ cm}^{-1}$  gegeben ist, führt zum Wiederanstieg von  $H_{c2}(0)$  und damit zum Übergang in den *quasidirty-limit*-Bereich. Die positive Krümmung hingegen bleibt klein bzw. verschwindet [31]. Da sich das Verhalten von  $H_{c2}(0)$  bei größeren Streuraten ( $\gamma_{imp} > 80 \text{ cm}^{-1}$ ) dem im *dirty limit* nähert, spricht man hier vom

<sup>3</sup>engl.: *isotropic single band*

<sup>4</sup> $1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 1,44 \text{ K}$  ( $1 \text{ meV} \hat{=} 11,6 \text{ K} \hat{=} 8,0655 \text{ cm}^{-1}$ )

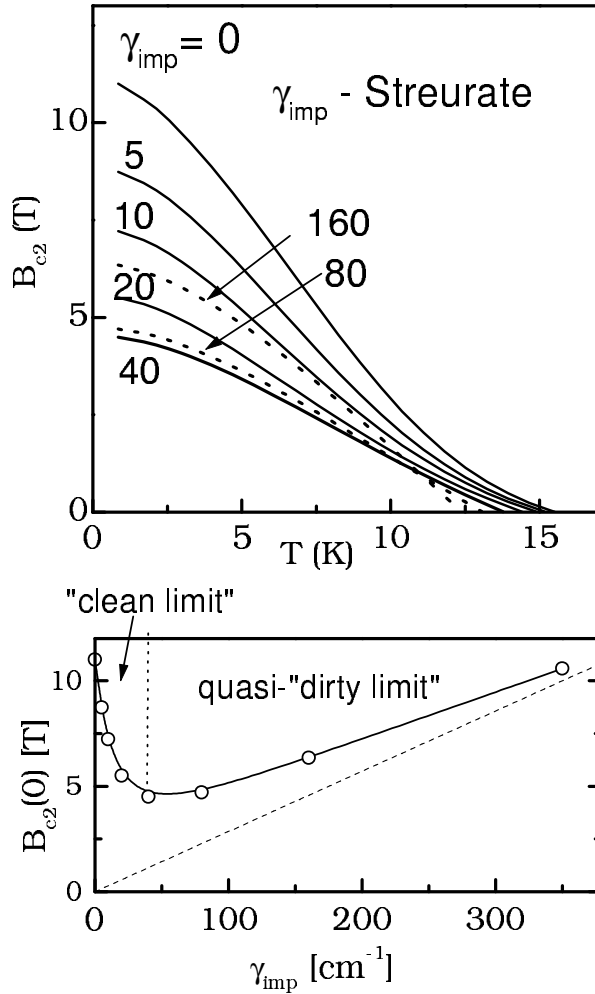


**Abbildung 2.3:** Vergleich der Anpassung des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(T)$  von  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  im Rahmen des effektiven Zweiband-Modells nach Shulga et al. [29] und des klassischen isotropen Einband-Modells. Es sind die experimentellen Daten eines  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristalls (○), drei Anpassungen entsprechend des isotropen Einband-Modells (ISB) mit den Streuraten  $\gamma_{\text{imp}} = \hbar v_F / k_B l = 0$  K, 25 K und 427 K, eine Anpassung im Rahmen des klassischen Einband-Modells unter Annahme einer Einstein-Mode sowie die Anpassung gemäß des Zweiband-Modells unter Verwendung der Fermigeschwindigkeiten  $v_{F1} = 0,96 \cdot 10^7$  cm/s und  $v_{F2} = 3,7 \cdot 10^7$  cm/s angegeben.

*quasidirty-limit*-Supraleiter. Für SL im *dirty limit* wird eine lineare Abhängigkeit des oberen kritischen Feldes bei  $T = 0$  ( $H_{c2}(0)$ ) von der Streurrate erwartet, wie es durch die gestrichelte Linie im unteren Teil von Abb. 2.4 dargestellt ist.

Die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(T)$  bei den unmagnetischen Borkarbid-supraleitern lässt sich also mit der Annahme mehrerer Gruppen von Elektronen (mehrere Bänder) verstehen [29]. Die positive Krümmung nahe  $T_c$  ist eine Folge der Interbandwechselwirkung. Beim Übergang vom *clean-limit*- in den *dirty-limit*-Bereich durchläuft  $H_{c2}(0)$  ein Minimum, und die positive Krümmung verschwindet.

Die Untersuchungen des oberen kritischen Feldes der Borkarbid-supraleiter waren auf den Temperaturbereich  $0,3 \leq T/T_c \leq 0,98$  beschränkt. In diesem Bereich gilt für  $H_{c2}(T)$  der einfache


**Abbildung 2.4:**

Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds  $H_{c2}(T)$  im Rahmen des effektiven Zweiband-Modells für verschiedene Streuraten  $\gamma_{\text{imp}}$  (obere Abbildung). In der unteren Abbildung ist der Grenzwert von  $H_{c2}(T)$  für  $T \rightarrow 0$  ( $B_{c2}(0) = \mu_0 H_{c2}(0)$ ) in Abhängigkeit von der Streuraten dargestellt. Sie zeigt den Übergang vom *clean limit* zum *dirty limit*. Die gestrichelte Linie repräsentiert das lineare Verhalten, wie es im *dirty limit* zu erwarten ist. Nach [29, 30].

empirische Zusammenhang (z.B. in Ref. [20])

$$H_{c2}(T) = H_{c2}^* \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1+\alpha}. \quad (2.20)$$

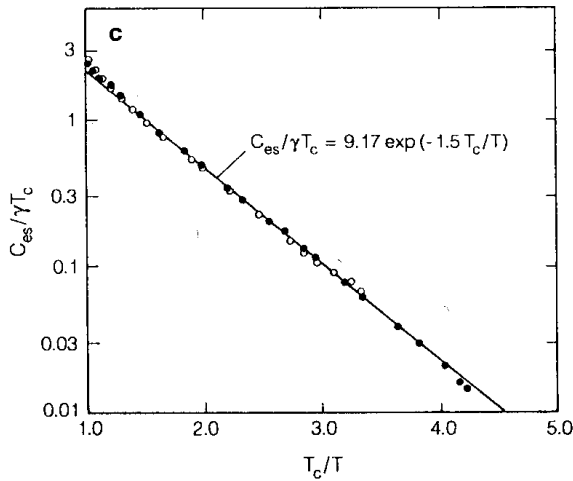
Dieser Ausdruck beschreibt den Temperaturverlauf von  $H_{c2}(T)$  sehr gut [32]. Die Stärke der positiven Krümmung wird durch den Anpassungsparameter  $\alpha$  beschrieben ( $\alpha > 0$ ). Die Gl. (2.20) berücksichtigt aber die genannte Sättigung und damit die negative Krümmung bei tieferen Temperaturen nicht, weshalb der Anpassungsparameter  $H_{c2}^*$  als obere Grenze für  $H_{c2}(0)$  betrachtet werden kann [30, 33].

### 2.2.2 Spezifische Wärme

Der Übergang in den sl Zustand ist im Gegensatz zu SL I. Art auch dann ein Phasenübergang II. Ordnung, wenn dieser durch ein externes Magnetfeld entsprechend des oberen kritischen Feldes zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Die Entropieerhaltung gilt auch im Magnetfeld. Gl. (2.15) gibt die Entropiedifferenz wieder,  $T_c$  muß allerdings durch die Übergangstemperatur im Magnetfeld  $T_c(H)$  ersetzt werden. Die Entropiedifferenz  $S_s - S_n$  verschwindet sowohl für  $T \rightarrow 0$  als auch für  $T \rightarrow T_c(H)$  (Übergangstemperatur im Feld). Für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Elektronensystems im sl Zustand ist die Symmetrie des Ordnungsparameters von Bedeutung. Wie bereits erwähnt, wird für den elektronischen Beitrag zur Wärmekapazität  $c_{es}(T)$  konventioneller  $s$ -Wellen-Supraleiter mit isotroper Energielücke eine exponentielle Temperaturabhängigkeit erwartet. Die BCS-Theorie liefert dementsprechend im mittleren Temperaturbereich  $2,5 \leq T_c/T \leq 6$

$$c_{es}(T) = 8,5 \gamma_N T_c \exp\left(-\frac{0,82\Delta(0)}{k_B T}\right) = 8,5 \gamma_N T_c \exp\left(-\frac{1,44 T_c}{T}\right), \quad (2.21)$$

wobei  $\gamma_N$  die Sommerfeldkonstante und  $\Delta(0)$  die Energielücke darstellen [34].  $\Delta(0)$  ist im Rahmen der BSC-Theorie durch Gl. (2.10) gegeben ( $\Delta(0) = 1,76 k_B T_c$ ).



**Abbildung 2.5:**

Elektronenbeitrag  $c_{es}(T)$  zur Wärmekapazität von supraleitendem Vanadium (●) und Zinn (○) dividiert durch  $\gamma T_c$  in logarithmischer Darstellung über  $T_c/T$ . Diese Darstellung für  $c_{es}$  verdeutlicht die exponentielle  $T$ -Abhängigkeit des Elektronenbeitrags im sl Zustand. Nach Ref. [36, 37].

In der Literatur werden bzgl. der Koeffizienten 8,5 und 0,82 in Gl. (2.21) häufig unterschiedliche Angaben gemacht. Für die supraleitenden Elemente Zinn (Sn) oder Vanadium (V) zum Beispiel läßt sich diese Exponentialfunktion an die Daten der Wärmekapazität des Elektronensystems im sl Zustand am besten mit den Faktoren 9,17 anstelle 8,5 und  $1,5 T_c/T$  anstatt  $1,44 T_c/T$  als Exponent anpassen, wie es in Abb. 2.5 gezeigt ist [37]. Bei sehr tiefen Temperaturen ( $7 < T_c/T < 12$ ) liefern detaillierte Rechnungen auf Grundlage der BCS-Theorie [38]

$$c_{es}(T) = 26\gamma_N T_c \cdot \exp\left(-\frac{1,62 T_c}{T}\right). \quad (2.22)$$

In der logarithmischen Auftragung von  $c_{es}$  über  $T_c/T$  ergibt die exponentielle  $T$ -Abhängigkeit eine Gerade. Nur bei höheren Temperaturen in der Nähe von  $T_c$  ( $T_c/T \leq 1,5$ ) treten Abweichungen vom exponentiellen Verhalten auf. Diese sind auf die Temperaturabhängigkeit der Energielücke zurückzuführen. Während  $\Delta(T)$  bei tiefen Temperaturen als  $T$ -unabhängig betrachtet werden kann, verschwindet sie für  $T \rightarrow T_c$  und ist demzufolge unterhalb von  $T_c$  stark temperaturabhängig. Die exponentielle  $T$ -Abhängigkeit wird nur für  $\Delta(T) = \text{const.}$  erwartet. Ungeachtet der unterschiedlichen Faktoren ist die exponentielle  $T$ -Abhängigkeit von  $c_{es}$  deutlich unterhalb von  $T_c$  ein typisches Merkmal von Supraleitern mit isotroper Energielücke.

Verschwindet die Energielücke teilweise auf der Fermifläche, gilt

$$c_{es}(T) \propto T^3 \quad (2.23)$$

bei punktförmigen „Knoten“ ( $p$ -Wellen-Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters). Wenn die Energielücke entlang von Linien auf der Fermifläche verschwindet ( $d$ -Wellen-Symmetrie), gilt für den elektronischen Anteil zur spezifischen Wärme im  $sl$  Zustand im Nullfeld (z.B. in [39, 40])

$$c_{es}(T) \propto T^2. \quad (2.24)$$

Die  $c_{es}(T) \propto T^2$ -Abhängigkeit bei  $d$ -Wellen-Symmetrie kann allerdings durch die Winkelabhängigkeit der Energielücke im  $\vec{k}$ -Raum modifiziert sein [40].

### 2.2.2.1 Spezifische Wärme im gemischten Zustand

Für das Elektronensystem im  $nl$ -Zustand ergibt sich unter Berücksichtigung der Fermi-Dirac-Statistik der  $T$ -lineare Beitrag zur Wärmekapazität

$$c_{en}(T) = \gamma_N \cdot T. \quad (2.25)$$

Im Abschnitt 2.3.1 soll genauer auf diesen Beitrag eingegangen werden. Ein  $T$ -linearer Beitrag wird natürlich bei metallischen Supraleitern im normalleitenden Zustand oberhalb von  $T_c$  beobachtet.

Unterhalb von  $T_c$  gibt es bei Supraleitern II. Art im gemischten Zustand ( $H_{c1} < H < H_{c2}$ ) auch einen Beitrag zur Wärmekapazität, der proportional zur Temperatur ist. Dieser rührt von den normalleitenden Elektronenzuständen in den Kernen der Flußschläuche her. Im weiteren soll für diesen Beitrag  $\gamma(H) \cdot T$  geschrieben werden. Durch die Erhöhung der externen Feldstärke  $H$  wächst im Mischzustand die Zahl der Flußschläuche und damit auch die Gesamtzahl normalleitender Elektronen. Die Zahl der Flußschläuche und damit auch dieser durch die normalleitenden Anregungszustände verursachte  $T$ -proportionale Beitrag ist der mittleren internen magnetischen Flußdichte  $B_{int}$  unter Berücksichtigung der Magnetisierung proportional. Bei Vorliegen sehr kleiner unterer kritischer Felder  $H_{c1}$  wie im Falle der Borkarbide kann diese Proportionalität auch

auf das externe Magnetfeld  $H$  übertragen werden, wenn Felder deutlich größer als  $H_{c1}$  betrachtet werden, wo die Magnetisierung bereits sehr klein ist und damit  $B_{int} \approx \mu_0 H$  genähert werden kann. Diese Näherung wird in der Arbeit generell angewendet, da mit  $\mu_0 H_{c1}(0) \approx 20$  bis  $30$  mT diese Bedingung bei den nichtmagnetischen Borkarbid-Supraleitern erfüllt ist [26].

Da die lokale Zustandsdichte  $N_F$  in den Flußschläuchen magnetfeldunabhängig ist, erwartet man ein lineares Anwachsen der Gesamtzustandsdichte  $N(H)$  und damit von  $\gamma(H)$  mit dem Feld aufgrund der linearen Zunahme der Zahl der Flußschläuche mit dem Feld [41]

$$N(H) \propto N_F \xi^2 H. \quad (2.26)$$

$N_F$  ist die Zustandsdichte an der Fermikante im Flußschlauchkern. Jeder Flußschlauch trägt mit einem Anteil

$$\gamma(H) \propto \xi^2 \gamma_N H \propto \gamma_N H / H_{c2} \quad (2.27)$$

bei,  $\xi$  ist dabei identisch mit der Kohärenzlänge (siehe z.B. Ref. [30]) und  $\gamma_N$  die Sommerfeldkonstante. Neuere theoretische Untersuchungen hinsichtlich dieses Problems zeigen aber, daß diese Aussage nur bei konventionellen SL im *dirty limit* Gültigkeit besitzt. Für  $d$ -Wellen-Supraleiter zum Beispiel wurde von Volovik die Wurzelabhängigkeit  $\gamma(H) \propto \sqrt{H}$  vorausgesagt [42]. Diese theoretischen Vorhersagen werden dadurch unterstützt, daß bei den Hochtemperatursupraleitern (HTSL)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) [43–45] und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) [46, 47] mit  $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters solche Abweichungen vom linearen Verhalten auch experimentell beobachtet wurden. Bei sogenannten exotischen SL, wie Schwere-Fermionen-Systeme (z.B.  $\text{UPt}_3$  [48]) oder auch bei organischen SL (z.B.  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}^5$  [49]), treten ebenfalls Abweichungen vom linearen  $\gamma(H) \propto H$ -Verhalten auf. Es existieren auch weitere Gemeinsamkeiten der Borkarbid-Supraleiter mit den organischen supraleitenden Salzen [50, 51]. So sind z.B. die Größe der normierten Sprunghöhe der spezifischen Wärme bei  $T_c$ , das obere kritische Feld bei  $T \rightarrow 0$ , die Kohärenzlänge der Supraleitung oder die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante des organischen, quasi-zweidimensionalen Supraleiters  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$  mit den unmagnetischen Borkarbid-Supraleitern vergleichbar [50].

Andererseits gibt es Beispiele für konventionelle SL, bei denen ebenfalls Abweichungen von  $\gamma(H) \propto H$  festgestellt wurden, z.B. Vertreter der intermetallischen A15-Verbindungen  $\text{NbSe}_2$  [52–54],  $\text{V}_3\text{Si}$  [55] und  $\text{CeRu}_2$  [56–58]. Bei den unmagnetischen Borkarbid-Supraleitern wurde von Nohara *et al.* erstmals über die Nichtlinearität von  $\gamma(H)$  bei  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  berichtet [7].

Um generell Abweichungen vom linearen Verhalten beschreiben zu können, wird Gl. (2.27) verallgemeinert zu:

$$\frac{\gamma(H)}{\gamma_N} = \left( \frac{H}{H_{c2}(0)} \right)^{1-\beta}. \quad (2.28)$$

---

<sup>5</sup>BEDT-TTF: Bisethylenedithio-Tetrathiafulvalene

Mit Gl. (2.28) wird das  $\gamma(H) \propto \sqrt{H}$ -Verhalten ( $\beta = 0.5$ ) ebenso beschrieben wie mögliche Abweichungen vom linearen  $H$ -Verhalten mit anderen Exponenten, aber auch die lineare Abhängigkeit mit  $\beta = 0$ . Mit  $\beta$  wird die „Stärke“ der Abweichung vom linearen  $\gamma \propto H$ -Verhalten und damit die negative Krümmung von  $\gamma(H)$  quantifiziert.

Für den Fall sehr starker Verunreinigungsstreuung (*unitary limit*) wurde unabhängig voneinander von Kübert und Hirschfeld [59] sowie von Barash *et al.* [60] für  $d$ -Wellen-Supraleiter abgeleitet, daß die Magnetfeldabhängigkeit der Elektronenzustandsdichte an der Fermikante  $N(0)$  und damit auch  $\gamma(H)$  einer  $H \ln H$ -Abhängigkeit gemäß

$$\frac{\gamma(H)}{\gamma_N} = \frac{\delta N(0, H)}{N_0} \simeq \frac{\Delta_0}{8\gamma_0} a^2 \left( \frac{H}{H_{c2}} \right) \ln \left[ \frac{\pi}{2a^2} \left( \frac{H_{c2}}{H} \right) \right] \quad (2.29)$$

folgen, wobei  $a$  eine nur von der Geometrie des Flußliniengitters abhängende Konstante ( $a = 0.5$  für quadratisches Flußliniengitter),  $\Delta_0$  die maximale Energielücke und  $2\gamma_0$  eine Nullpunktsenergie-Quasiteilchen-Streurate ist. Weiterhin sagen Kübert *et al.* für den genannten Fall ( $d$ -Wellen-Supraleitung im *unitary-limit*) im Nullfeld eine nichtverschwindende Zustandsdichte für  $T \rightarrow 0$  und damit einen endlichen linearen Beitrag zur spezifischen Wärme  $\gamma_{res}T$  voraus, wobei für  $\gamma_{res}$

$$\frac{\gamma_{res}}{\gamma_N} = \frac{2\gamma_0}{\pi\Delta_0} \ln \frac{\Delta_0}{\gamma_0} \quad (2.30)$$

gilt. Im Falle eines *clean limit*  $d$ -Wellen-Supraleiters stimmt deren Ergebnis für  $\gamma(H)$  mit dem von Volovik [42] überein

$$\frac{\gamma(H)}{\gamma_N} \simeq \sqrt{\frac{8}{\pi}} a \left( \frac{H}{H_{c2}} \right)^{1/2}. \quad (2.31)$$

Bei  $d$ -Wellen-Supraleitern weicht im *unitary limit*  $\gamma(H)$  also für kleine magnetische Felder vom  $\sqrt{H}$ -Verhalten ab und zeigt  $H \ln H$ -Abhängigkeit. Dies wurde bei Untersuchungen des HTSL  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) experimentell bestätigt. Optimal dotierte und Sr-unterdotierte  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ -Einkristalle [61] und Zn-dotierte  $\text{La}_{1,82}\text{Sr}_{0,18}(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)\text{O}_4$ -Proben [62] zeigten diese  $H \ln H$ -Abhängigkeit.

Wie später gezeigt wird, können die Ergebnisse der Arbeit teilweise in diesem Rahmen erklärt werden. Das  $H \ln H$ -Verhalten gemäß Gl. (2.29) weicht bei kleinen Feldern nicht wesentlich von dem Potenzgesetz entsprechend Gl. (2.28) ab.

Die Ursachen eines nichtlinearen  $\gamma(H)$  bei  $s$ -Wellen-Symmetrie werden aber nach wie vor zum Teil kontrovers diskutiert. In der Literatur wird oft die Magnetfeldabhängigkeit der Radien der Flußschlauchkerne als Ursache betrachtet, die durch *Vortex-Vortex*-Wechselwirkung hervorgerufen werden soll [52, 53, 63]. Dabei wird das „Schrumpfen“ der Flußschlauchkerne im äußeren Magnetfeld für Abweichungen vom linearen Verhalten von  $\gamma(H)$  verantwortlich gemacht. Durch die Magnetfeldabhängigkeit der Flußschlauchradien hängt die lokale Zustandsdichte nicht linear von  $H$  ab. Die Krümmung von  $\gamma(H)$  und die Eigenschaften des *Vortex*-Zustands generell sind noch nicht vollständig verstanden und werden in der Literatur auch gegenwärtig noch unterschiedlich diskutiert.

### 2.2.3 Beziehungen für BCS-Supraleiter

Aus der BCS-Theorie lassen sich folgende Zusammenhänge für schwach gekoppelte Supraleiter angeben:

$$\frac{H_{cth}(0)}{T_c H'_{cth}(T_c)} = 0,57 . \quad (2.32)$$

Gl. (2.32) verknüpft das thermodynamische kritische Feld bei  $T = 0$ , den Anstieg dieses kritischen Feldes  $H'_{cth}$  bei  $T_c$  und die Sprungtemperatur  $T_c$  miteinander. Der Zusammenhang zwischen dem Sommerfeldparameter  $\gamma_N$ ,  $T_c$  und dem thermodynamischen kritischen Feld  $H_{cth}$  ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{\gamma_N T_c^2}{H_{cth}^2(0)} = 0,168 . \quad (2.33)$$

Für die normierte Sprunghöhe der spezifischen Wärme an der Stelle  $T_c$  ergibt sich:

$$\left( \frac{\Delta C}{\gamma_N T_c} \right)_{T_c} = 1,43 . \quad (2.34)$$

Damit beträgt der Gesamtelektronenbeitrag zur spezifischen Wärme im nl Zustand bei  $T_c$

$$c_{es}(T_c) = 2,43 \gamma_N T_c . \quad (2.35)$$

## 2.3 Beiträge zur Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität eines Festkörpers setzt sich im allgemeinen aus mehreren Beiträgen zusammen. Entsprechend des Gleichverteilungssatzes der Thermodynamik trägt jeder Freiheitsgrad bei hinreichend hohen Temperaturen mit einem Beitrag von  $1/2 k_B T$  zur inneren Energie bei. Für die molare Wärmekapazität eines Metalls bedeutet dies, daß  $c_p$  bei Raumtemperatur unabhängig von  $T$  ist. Wegen der 6 Freiheitsgrade (3 Phononenzweige, ein longitudinaler und zwei transversale, die jeweils einen Freiheitsgrad durch die kinetische und einen durch die potentielle Energie beitragen) beträgt  $c_p = 6/2 N_0 k_B = 3 R \approx 25 \text{ J/molK}$  ( $N_0$ -Avogadro-Konstante,  $R$ -Gaskonstante) – Regel von Dulong-Petit. Bei Raumtemperatur ist der Beitrag der freien Elektronen eines Metalls immer noch linear von der Temperatur abhängig, aber im Vergleich zum Gitterbeitrag vernachlässigbar. Der Gleichverteilungssatz gilt bei tieferen Temperaturen nicht. Die Beiträge ausgewählter einzelner Systeme bzw. die entsprechenden  $T$ -Abhängigkeiten sollen im folgenden kurz betrachtet werden.

### 2.3.1 Leitungselektronen in Metallen

Das Elektronensystem eines Metalls kann bereits bei Raumtemperatur (RT) als ein fermionisches System im Grundzustand betrachtet werden. Eine charakteristische Energie, die Fermienergie



$\varepsilon_F$ , entspricht bei den meisten Metallen Temperaturen von ca.  $10^4$  K. Die Besetzung der Energieniveaus bei RT entspricht deshalb nahezu derjenigen bei  $T \rightarrow 0$ , abgesehen von einer kleinen „Versmierung“ der Besetzungswahrscheinlichkeit in der Nähe von  $\varepsilon_F$ . Mit Hilfe der Näherung für freie Elektronen erhält man die Zustandsdichte der Leitungselektronen

$$N(\varepsilon) = \frac{V_m}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.36)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustands ergibt sich für Elektronen gemäß der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (2.37)$$

( $\mu$ -chemisches Potential). Die innere Energie des Elektronensystems  $u$  wird geliefert durch die Integration

$$u = \int_0^\infty \varepsilon \cdot f(\varepsilon, T) \cdot N(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.38)$$

Entsprechend gilt für die spezifische Wärme

$$c_{el}(T) = \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial T} \quad (2.39)$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty \varepsilon \cdot f(\varepsilon, T) \cdot N(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.40)$$

Für den relevanten Temperaturbereich bis RT ( $k_B T \ll \varepsilon_F$ ) liefert die Auswertung des Integrals für den Elektronenbeitrag eines Metalls

$$c_{el}(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} N(0) \cdot T = \gamma_N \cdot T. \quad (2.41)$$

$N(0)$  ist die Zustandsdichte an der Fermikante.

## 2.3.2 Das Gitter

### 2.3.2.1 Debye-Modell

Zur Beschreibung der Wärmekapazität des Phononensystems bei tiefen Temperaturen stellt das Debye-Modell eine gute Näherung dar. Die wesentlichen Annahmen dieses Modells bestehen in der quadratischen Abhängigkeit der Phononenzustandsdichte  $D_{ph}(\omega)$  von der Phononenfrequenz  $\omega$  und dem „Abschneiden“ dieser Verteilung bei einer bestimmten Grenzfrequenz  $\omega_D$  (Debye-Frequenz). Bei Berücksichtigung eines longitudinalen und zweier transversaler Zweige ergibt sich

$$D_{ph}(\omega) = \begin{cases} 3\omega^2/2\pi^2 v_s^3, & \omega < \omega_D, \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases}. \quad (2.42)$$

In Gl. (2.42) ist  $v_s$  eine entsprechend

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad (2.43)$$

aus der longitudinalen ( $v_l$ ) und der transversalen ( $v_t$ ) Schallgeschwindigkeit gemittelte Schallgeschwindigkeit. Die Debye-Frequenz  $\omega_D$  ergibt sich aus der Dispersionsrelation

$$\omega = v_s q \quad (2.44)$$

und der Begrenzung der möglichen Phononenzustände  $N$ :

$$N = \frac{V q_D^3}{6\pi^2} \quad (2.45)$$

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v_s^3 \frac{N}{V}. \quad (2.46)$$

Die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  ist durch die Beziehung

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \quad (2.47)$$

gegeben. Unter Verwendung der Gleichungen (2.46) und (2.47) folgt für  $\Theta_D$

$$\Theta_D = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (2.48)$$

Die Phononen-Besetzungswahrscheinlichkeit ist durch die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.49)$$

gegeben. Die Integration der inneren Energie  $U_{ph}$  des Phononensystems liefert

$$U_{ph} = \int \hbar\omega \cdot D_{ph}(\omega) \cdot \langle n(\omega) \rangle \, d\omega = \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \left( \frac{3V_m \omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega, \quad (2.50)$$

wobei man mit der Substitution

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (2.51)$$

für die innere Energie des Phononensystems erhält:

$$U_{ph} = \frac{3k_B^4 T^4}{2\pi^2 v_s^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{9N k_B T}{V} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (2.52)$$

Für den Grenzfall sehr tiefer Temperaturen ( $T \ll \Theta_D$ ) geht die obere Integrationsgrenze  $x_D \rightarrow \infty$  und das Integral liefert dann

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (2.53)$$

Es liefert die Ableitung

$$C_{ph} = \frac{\partial U_{ph}}{\partial T} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{N k_B}{V} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.54)$$

die bekannte Debyesche Tieftemperaturnäherung für die Wärmekapazität des Phononensystems. Diese  $T^3$ -Abhängigkeit sowie die Annahme des Debye-Modells überhaupt ( $D(\omega) \propto \omega^2$ ) besitzen nur bei tiefen Temperaturen ( $T < \Theta_D/10$ ) Gültigkeit, in dem Bereich, in welchem nur akustische Phononenmoden angeregt sind und die Dispersionsrelation gemäß Gl. (2.44) gilt. Um einfach aus dem Koeffizienten der  $T^3$ -Abhängigkeit  $\Theta_D$  berechnen zu können, wird Gl. (2.54) auch als folgende Zahlenwertgleichung angegeben

$$C_{ph}(T) = \beta T^3 = 1944N \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \left( \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \rightarrow \Theta_D = \left( 1944 \cdot \frac{N}{\beta} \right)^{1/3}. \quad (2.55)$$

In diese Zahlenwertgleichung wird  $\beta$  in  $\text{J/mol K}^4$  eingesetzt und man erhält  $\Theta_D$  in Kelvin.  $N$  ist die Zahl der Atome je Formeleinheit bzw. je primitive Elementarzelle des betreffenden Materials (z.B.  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ :  $N = 6$ ).  $\Theta_D$  ist eine Konstante, welche die „Härte“ des Gitters charakterisiert. Materialien mit großer Atommasse und relativ schwachen Bindungskräften zwischen den Atomen sind „weich“ und haben in der Regel deshalb eine niedrige Debye-Temperatur. „Harte“ Substanzen dagegen weisen mit kleineren Atommassen und stärkeren Bindungskräften hohe Debye-Temperaturen auf.

### 2.3.2.2 Einstein-Modell

Der bedeutende Unterschied des Einsteinschen Modells zum Debyeschen besteht in den Annahmen bzgl. der Zustandsdichte. Während im Debye-Modell von einer Verteilung der Phononenfrequenzen gemäß Gl. (2.42) ausgegangen wird, sollten im Rahmen des Einstein-Modells nur Oszillatoren mit ein und derselben Frequenz  $\omega_E$  vorliegen. Die Zustandsdichte wird im Unterschied zu Gl. (2.42) durch eine Deltafunktion an der Stelle  $\omega_E$  beschrieben:

$$D(\omega) = \frac{3N}{V} \delta(\omega_E - \omega). \quad (2.56)$$

Daraus resultierend ergibt sich für den Beitrag des Gitters zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ( $T < \Theta_E$ ,  $k_B \Theta = \hbar \omega_E$ ) eine exponentielle  $T$ -Abhängigkeit. Mit dem Einstein-Modell können bei Substanzen mit mehreren Atomen je Elementarzelle die Beiträge optischer Phononenmoden beschrieben werden.

### 2.3.3 Schottky-Anomalie

Bei Substanzen, deren Atome ein magnetisches Moment aufweisen, tritt in einem externen oder durch paramagnetische Zentren im Kristall selbst erzeugten internen magnetischen Feld eine Aufspaltung der entarteten Zustände auf. Für den einfachsten Fall  $J = 1/2$  entstehen 2 Energieniveaus mit der Aufspaltung  $\Delta$ . Bei tiefen Temperaturen ( $T \ll \Delta/k_B$ ) wird größtenteils das

energetisch tiefere Niveau besetzt. Bei höheren Temperaturen ( $T > \Delta/k_B$ ) finden Übergänge in das obere Niveau statt, was mit einem zusätzlichen Beitrag zur Wärmekapazität verbunden ist. Für ein solches 2-Niveau-System mit der Aufspaltung  $\Delta$  ergibt sich ein als Schottky-Anomalie bezeichneter zusätzlicher Beitrag zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen (z.B. in Ref. [38, 64])

$$C_{Sch}(T) = R \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Delta}{k_B T}}}{\left( 1 + e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \right)^2} , \quad (2.57)$$

wobei  $R$  die Gaskonstante ist. Diese Abhängigkeit liefert ein scharfes Maximum in der  $T$ -Abhängigkeit der Wärmekapazität bei  $T \approx 0,5 \Delta/k_B$ . Bei deutlich höheren Temperaturen ( $T \gg \Delta/k_B$ ) klingt ein solcher Beitrag mit  $T^{-2}$  ab:

$$C_{Sch} = R \left( \frac{\Delta}{2k_B T} \right)^2 \quad \text{bei} \quad \Delta \ll k_B T. \quad (2.58)$$

Bei tieferen Temperaturen können ähnliche Anomalien auftreten, die aber durch Hyperfeinaufspaltung von entarteten Kernzuständen verursacht werden. Hat der Kern ein magnetisches Moment  $\mu_K$ , können Energieniveaus durch das effektive Magnetfeld auftreten, die von den Orbital- und den Leitungselektronen erzeugt werden [38]. Dieser zusätzliche Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität wird beispielsweise bei ferromagnetischen Seltenerd-Metallen, wie z.B. bei Holmium beobachtet und als Hyperfein-Beitrag  $c_{hyp}$  bezeichnet. Dieser Beitrag ist ebenso wie der magnetische Beitrag paramagnetischer Zentren im Kristall auch vom äußeren Magnetfeld abhängig. Beim Holmium tritt ein Hyperfein-Kern-Schottky-*Peak* bei  $T \approx 0,3 \text{ K}$  auf [38]. Oft wird bei tiefen Temperaturen auch die Überlagerung mehrerer derartiger Beiträge, wie magnetischer und Kernbeitrag, beobachtet. Dabei erweist sich die Separation der einzelnen Beiträge aus den vorliegenden Meßdaten meist als sehr schwierig, zumal in vielen Fällen die Konzentrationen magnetischer Verunreinigungen nicht bekannt sind und auch keine theoretischen Beziehungen vorliegen, die diese Beiträge exakt wiedergäben [45, 65].

### 2.3.4 Beiträge weiterer Effekte

Bei ungeordneten Systemen (amorphe Festkörper) z.B. existieren niederenergetische lokalisierte Anregungen (Tunnelzustände oder Zwei-Niveau-Systeme - ZNS), die bei sehr tiefen Temperaturen ( $T < 1 \text{ K}$ ) zusätzlich zu den freien Elektronen einen  $T$ -linearen und von der Meßzeit abhängigen Beitrag [66]

$$c_{ZNS}(T, t) = \frac{\pi^2 k_B^2 \bar{P}}{12} T \eta \quad \text{mit} \quad \eta = \ln \left( \frac{4t}{\tau_{min}} \right) \quad (2.59)$$

liefern. Dieser wird im Rahmen des Standard-Tunnel-Modells (STM) hergeleitet, in welchem von einer Gleichverteilung der ZNS bzgl. der Asymmetrienergie  $\Delta$  der Doppelmulden bzw. eines Tunnelparameters  $\lambda$ , der das Überlappen der Grundzustandswellenfunktionen charakterisiert,

ausgegangen wird [67, 68] (Annahme konstanter Zustandsdichte  $P(\Delta, \lambda) = \bar{P}$ ). Die in Gl. (2.59) vorkommende Variable  $\tau_{min}$  charakterisiert die kürzeste Relaxationszeit der ZNS. Das Modell der weichen Potentiale (SPM<sup>6</sup>) stellt eine Erweiterung des STM dar [69–71]. Zusätzlich werden quasiharmonische Zustände berücksichtigt, welche im Spektrum der weichen Potentiale enthalten sind und einen zusätzlichen  $T^5$ -Beitrag zur Wärmekapazität liefern [71]

$$c_{QH} = \frac{8\pi^6 K_B}{63\sqrt{2}} P_0 \eta_L^{5/2} \left( \frac{k_B T}{W} \right)^5, \quad (2.60)$$

wobei  $P_0$ ,  $\eta_L$  und  $W$  Modellparameter sind. Diese quasiharmonischen niederenergetischen Zustände sind für die Tieftemperatureigenschaften ungeordneter Substanzen von großer Bedeutung, da mit ihrer Hilfe z.B. der sogenannte Bosonen-*Peak* der spezifischen Wärme in der  $c/T^3$ -über- $T$ -Darstellung oder auch das für amorphe Materialien typische Plateau in der thermischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich unterhalb von ca. 10 K erklärt werden können.

Der ferromagnetische Beitrag sogenannter Spin-Wellen (Magnonen) verhält sich wie

$$c_{M,ferr} \propto T^{3/2}. \quad (2.61)$$

Im Falle antiferromagnetischer (afm) Substanzen wird ein zusätzlicher Beitrag

$$c_{M,afm} \propto T^3 \quad (2.62)$$

beobachtet.

---

<sup>6</sup>engl.: *Soft Potential Model* (SPM)

## Kapitel 3

# Experimentelle Grundlagen

### 3.1 Kryostate

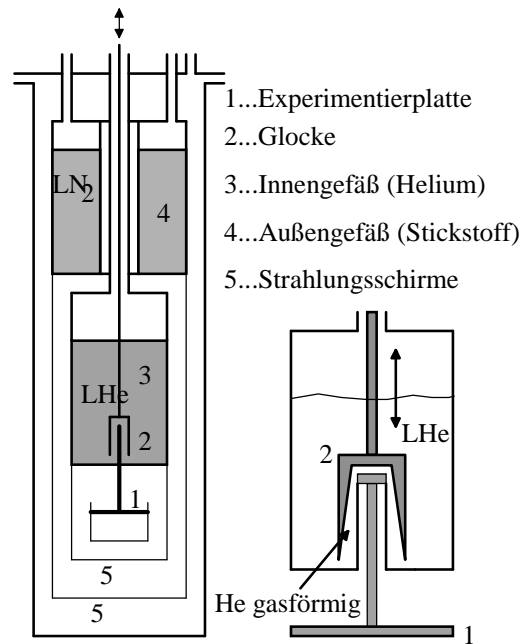
Kryostate sind Apparaturen, die zur Erzeugung konstanter tiefer Temperaturen dienen. Je nach Temperaturbereich werden unterschiedliche Kühlungsverfahren genutzt. Im folgenden werden die drei verwendeten Anlagen kurz beschrieben.

#### 3.1.1 Glockenkryostat

Bei einem Glockenkryostaten besteht das Prinzip der Kühlung darin, daß die Experimentierplatte an ein  $^4\text{He}$ -Bad durch einen Wärmewiderstand (Stab) thermisch angekoppelt ist. Das eine Ende dieses Stabes befindet sich im flüssigen  $^4\text{He}$ , und am anderen Ende ist die Experimentierplatte befestigt. Über das Stabende im  $^4\text{He}$  kann eine Glocke geschoben werden, die in ihrer Höhe einstellbar ist, so daß der Wärmewiderstand reguliert und damit die Kühlleistung an der Grundplatte verändert werden kann. Sowohl das Stabende, das sich im flüssigen He befindet, als auch die Glocke sind doppelwandig und evakuiert, um die Wärmeleitung zu minimieren. Abb. 3.1 zeigt einen Querschnitt des Glockenkryostaten. Das Glockenprinzip ist im rechten Teil von Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Der thermische Kontakt zwischen flüssigem  $^4\text{He}$  (LHe) und Experimentierplatte kommt bei vollständig nach oben gezogener Glocke über den oben am Stab angebrachten Cu-Stempel und sonst über die Stahlwandung (V2A-Stahl) zustande. Bei einer Zwischenstellung der Glocke addiert sich zum thermischen Widerstand des Kupfers der Wärmewiderstand eines Teils des dünnen V2A-Rohres der Wandung. Dieser Kryostat bietet bei Verwendung von flüssigem  $^4\text{He}$  und flüssigem Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ) die Möglichkeit, Temperaturen im Bereich  $1,5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$  zu stabilisieren.

Die Temperatur der Grundplatte wird mittels einer PID-Regelung (*Lake-Shore*-Temperatur-Regelbrücke DRC-91CA) stabilisiert. Für die Temperaturregelung wird eine Si-Diode als Temperatursensor verwendet. Die genaue Messung der Temperatur erfolgt mit einem kalibrierten

Ge-Sensor ( $1,5 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ ) und einem Pt-Widerstandsthermometer ( $30 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ).



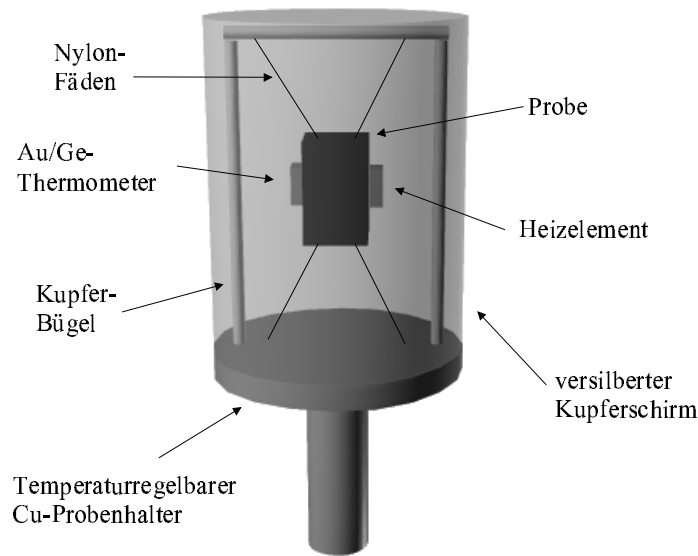
**Abbildung 3.1:** Querschnitt des Glockenkryostaten schematisch. Die rechte Abbildung zeigt die Funktionsweise der Glocke.

### 3.1.2 Magnetkryostat

Der Magnetkryostat VAGANT 2 ist ein Helium-Badkryostat mit zusätzlicher Stickstoffkühlung. Bei einer Arbeitstemperatur von  $4,2 \text{ K}$  können Magnetfelder bis  $12 \text{ Tesla}$  erzeugt werden. Die supraleitenden Spulen bestehen aus eigenstabilen  $\text{V}_3\text{Ga}$ - und  $\text{NbTi}$ -Sektionen. Die Probenhalterung ist in einem an der Innenseite versilberten  $\text{Cu}$ -Schirm am Ende einer evakuierten  $\text{V2A}$ -Stahl-Lanze untergebracht, die sich im flüssigen  $^4\text{He}$  befindet. Der Arbeitstemperaturbereich liegt bei  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$ .

Es wurde eine den Anforderungen an den vorhandenen Probeneinsatz entsprechende Probenhalterung konzipiert und gebaut [72]. Die Aufhängung der Proben für die  $c_p(T, H)$ -Messungen erfolgt an zwei Nylonfäden ( $\varnothing 80 \mu\text{m}$ ), wobei sich die Probe zwischen Heizwiderstand und  $\text{Au/Ge}$ -Dünnschichtthermometer befindet. Der thermische Kontakt des Heizwiderstands und des Thermometers zur Probe wird jeweils mit einer dünnen Schicht Tieftemperaturkontaktfett<sup>1</sup> hergestellt. Mit einem Teflonfaden wird dieses „Sandwich“ an den Nylonfäden aufgehängt. Ein schematisches Bild dieser Probenanordnung ist in Abb. 3.2 dargestellt.

<sup>1</sup>Apiezon N



**Abbildung 3.2:** Schematische Probenanordnung zur Messung der spezifischen Wärmekapazität im Magnetskryostaten [72].

Der mit der Grundplattentemperatur geregelte und an der Innenseite versilberte Strahlungsschirm dient der Minimierung der Wärmestrahlung. Die Temperaturregelung der Halterung (PID-Regelung), die über einen Neusilberstab vom Heliumbad thermisch entkoppelt ist, geschieht mit Hilfe einer Temperatur-Regelbrücke<sup>2</sup>. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Ge-Sensor. Es können mit dieser Regelung Temperaturen im Bereich  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$  stabilisiert werden.

### 3.1.3 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungskryostat

In der Arbeit werden auch Meßergebnisse der spezifischen Wärme bei Temperaturen  $T < 1,5 \text{ K}$  vorgestellt. Für diese Untersuchungen steht ein  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungskryostat<sup>3</sup> des Typs *200  $\mu\text{W}$  Economy Dilution Refrigerator*<sup>4</sup> zur Verfügung. Das spezielle Prinzip des Mischungskryostaten soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Bei der Abkühlung eines  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Gemisches tritt bei Temperaturen  $T < 0,83 \text{ K}$  eine Trennung in eine  $^3\text{He}$ -arme und eine  $^3\text{He}$ -reiche Phase auf. Die Phasengrenze zwischen den Phasen wird in der Mischkammer (MK) angeordnet. Das Prinzip der MK und des Kreislaufs ist in

---

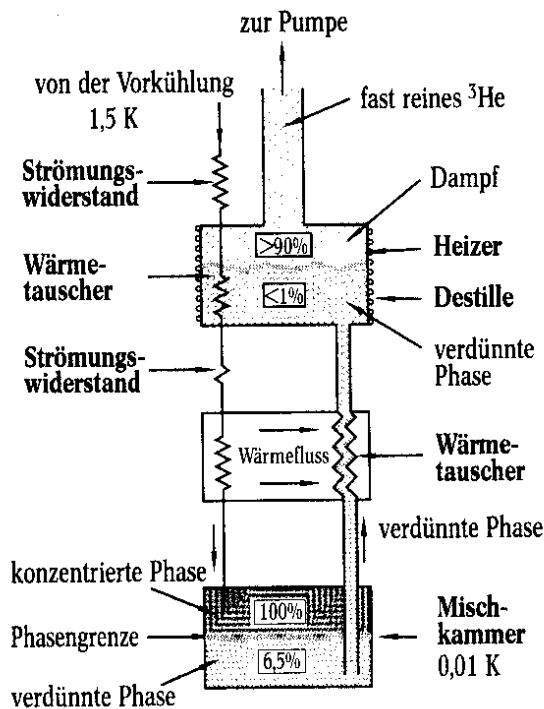
<sup>2</sup>Herst.: *Lake Shore*, Typ: DRC-91CA

<sup>3</sup>auch Lösungskältemaschine (LKM)

<sup>4</sup>Hersteller: *Oxford Instruments*



Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Aufgrund der Massenunterschiede der Isotope schwimmt dabei die  $^3\text{He}$ -Phase auf der schwereren  $^4\text{He}$ -Phase. Die  $^4\text{He}$ -reiche Phase enthält aber selbst bei  $T \rightarrow 0\text{ K}$  noch 6,37%  $^3\text{He}$ , während die leichte  $^3\text{He}$ -Phase nahezu vollständig aus  $^3\text{He}$  besteht. Der Übergang von  $^3\text{He}$  aus der  $^3\text{He}$ -reichen in die  $^3\text{He}$ -arme Phase ist mit einer Mischungswärme verbunden, die zur Kühlung ausgenutzt wird.



**Abbildung 3.3:**

Schematischer Aufbau eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischungskryostaten.

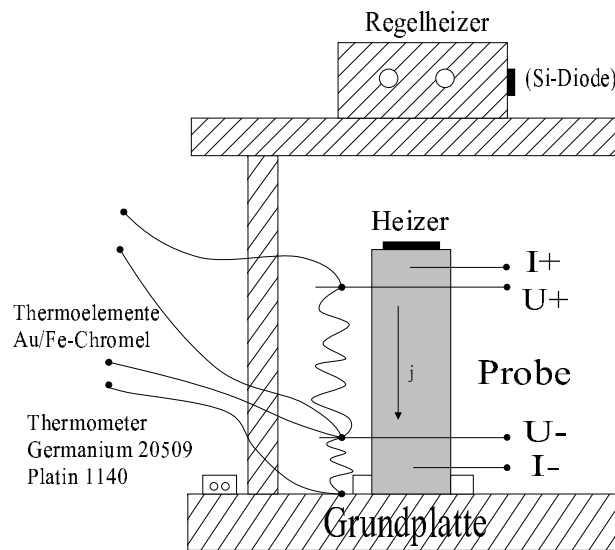
Die prozentualen Angaben geben den jeweiligen  $^3\text{He}$ -Gehalt an der entsprechenden Stelle an. Nach [36, 73].

Um diesen Prozess kontinuierlich zu gestalten, zirkuliert  $^3\text{He}$  innerhalb eines Kreislafs. Der  $^3\text{He}$ -armen Phase wird ständig  $^3\text{He}$  entzogen, das in der Destille verdampft und nach erneuter Kondensation und Abkühlung in die  $^3\text{He}$ -reiche Phase in der MK zurückfließt. Um das  $^3\text{He}$  aus der MK zum Verdampfer (Destille) zu transportieren, wird ein Konzentrationsgradient in den Wärmetauschern durch das Heizen des Verdampfers erzeugt. Dafür haben sich eine Temperatur von 0,7 K und ein Druck von ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar im Verdampfer als optimal erwiesen.

Mit diesem Prinzip können Temperaturen bis zu einigen Millikelvin erreicht werden. Die Versuchsanordnungen werden an der Experimentierplatte angebracht, die durch einen definierten thermischen Widerstand mit der Mischkammer verbunden ist. Da die Kühlleistung eines solchen Systems mit der Temperatur sinkt, wurde bei  $T \geq 50\text{ mK}$  gearbeitet. Eine schematische Darstellung des Wirkungsprinzips ist in Abb. 3.3 gezeigt.

## 3.2 Messung der Transporteigenschaften

Für die Messung von Wärmeleitfähigkeit  $\lambda(T)$ , Thermokraft  $S(T)$  und spezifischem Widerstand  $\rho(T)$  im Glockenkryostaten wird eine Proben- bzw. Meßanordnung gewählt, die es gestattet, alle drei Transportgrößen einer Probe gleichzeitig zu messen. Die Probenhalterung ist so konzipiert, daß neben der Meßanordnung zur Messung der Transportgrößen zusätzlich eine Halterung zur Messung der spezifischen Wärmekapazität  $c_p(T)$  einer weiteren Probe an der Experimentierplatte angebracht werden kann. Zur Untersuchung der Transporteigenschaften werden stabförmige Proben mit konstantem Querschnitt benötigt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Probenanordnung zur Messung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda(T)$ , der Thermokraft  $S(T)$  und des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$ , wie sie im Glockenkryostaten zum Einsatz kommt.

### 3.2.1 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  wird mit Hilfe der stationären Stabmethode im Temperaturbereich  $1,5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  bestimmt, wie es in Abb. 3.4 dargestellt ist. Nachdem die Temperatur der Grundplatte stabilisiert wurde, wird vom Heizer eine konstante Heizleistung  $\dot{Q}$  erzeugt. Der entstehende Wärmestrom (in Abb. 3.4 repräsentiert durch die Wärmestromdichte  $\vec{j}$ ) fließt über die Probe zum Kältebad, der Cu-Grundplatte. Die Wärmekapazität des Kältebades ist hinreichend groß, so daß die Temperatur der Grundplatte konstant bleibt. Um parasitäre Wärmeströme entlang der elektrischen Zuleitungen des Heizwiderstands und der Thermoelemente zu minimieren, muß die Summe der thermischen Widerstände dieser elektrischen Zuleitungen deutlich größer sein als der Wärmewiderstand der Probe. Es kommt aufgrund des thermischen Widerstands der Probe bei angelegter Heizleistung  $\dot{Q}$  zu einem Temperaturgradienten längs der Probe, der

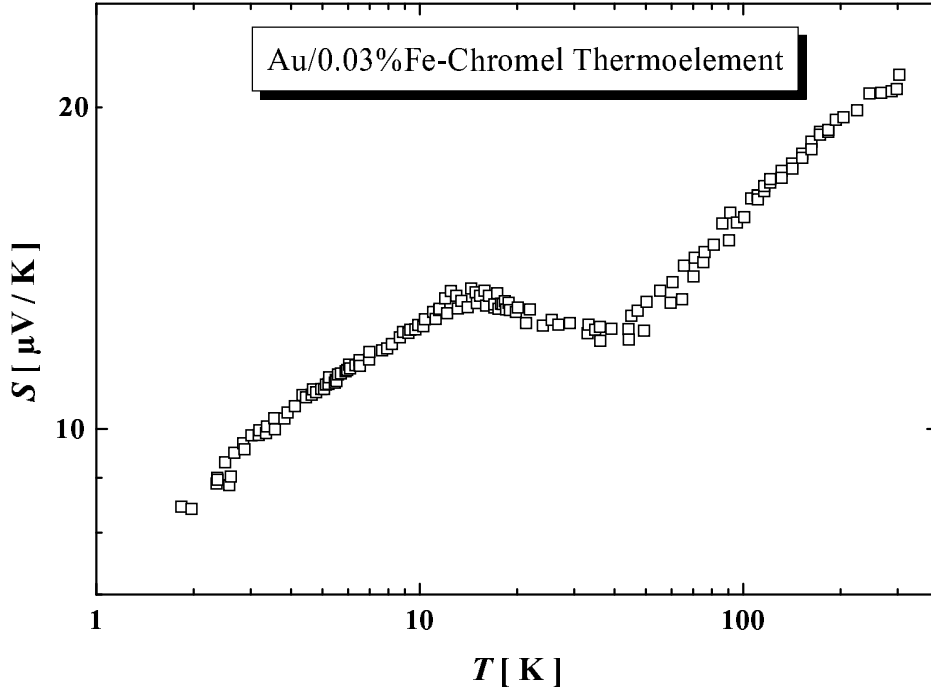


Abbildung 3.5: Thermokraft der verwendeten Au/Fe-Chromel-Thermoelemente [74].

vom Thermoelement detektiert wird. Das zweite Thermoelement dient der Messung des Temperatursprungs an der Kontaktstelle Probe-Grundplatte. In Abb. 3.5 ist die Empfindlichkeit der verwendeten Au/Fe-Chromel-Thermoelemente dargestellt. Für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  gilt:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{A} \cdot \frac{\dot{Q}}{\Delta T}, \quad (3.1)$$

wobei  $\Delta l$  der Abstand der Thermoelementschenkel,  $A$  die Querschnittsfläche der Probe und  $\Delta T$  der Temperaturgradient längs der Probe im stationären Zustand sind.

### 3.2.2 Thermokraft

Während der Messung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  läßt sich auch die Thermokraft  $S$  bestimmen, indem der bei konstantem Temperaturgradienten  $\vec{\nabla}T$  entlang der Probe im stationären Zustand auftretende Spannungsabfall  $U_{mess}$  ermittelt wird, wie es in Abb. 3.4 dargestellt ist. Damit wird die innerhalb der Probe entstehende elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  bestimmt.

Die Thermokraft  $S$  eines Festkörpers ist definiert durch den Zusammenhang

$$\vec{E} = S \vec{\nabla}T. \quad (3.2)$$

Mit dem Zusammenhang für das elektrostatische Potential  $\varphi$  und  $\vec{E}$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi \quad (3.3)$$

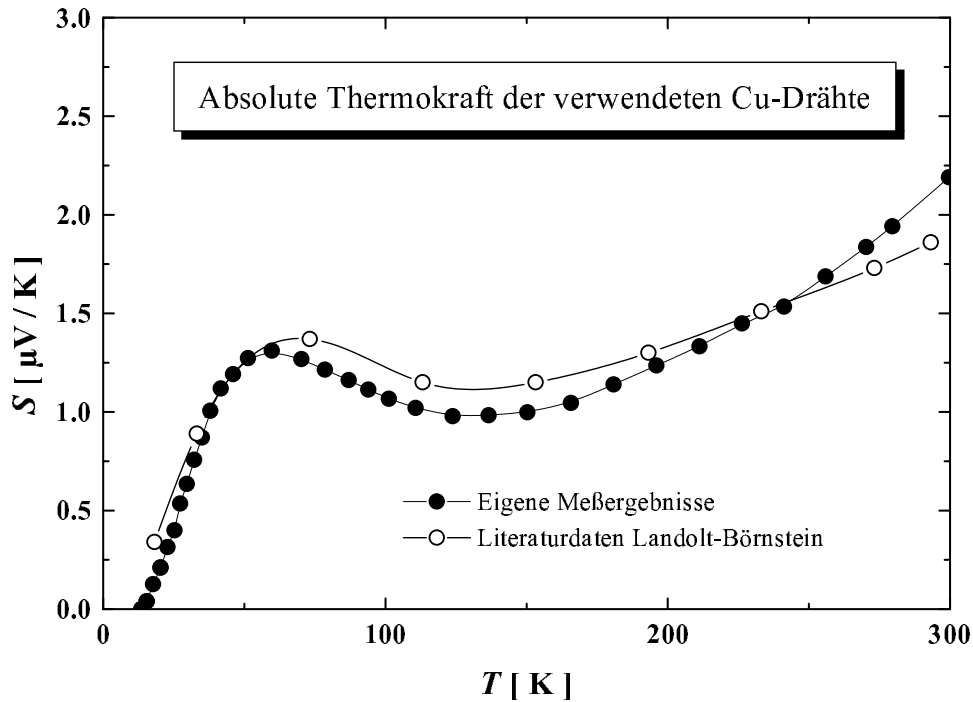
erhält man also

$$\vec{\nabla}\varphi = -S\vec{\nabla}T. \quad (3.4)$$

Bei der Messung von  $S$  muß berücksichtigt werden, daß die zur Spannungsmessung verwendeten Cu-Drähte einen zusätzlichen Beitrag zur gemessenen Spannung durch ihre Thermokraft liefern. Es gilt

$$S_{Pr}(T) = -S_{mess} + S_{Cu}(T) \quad \text{mit} \quad S_{mess} = \frac{U_{mess}}{|\vec{\nabla}T|}. \quad (3.5)$$

Zum gemessenen Wert  $-S_{mess}$  muß die Thermokraft von Cu addiert werden, wobei das Vorzei-



**Abbildung 3.6:** Absolute Thermokraft der verwendeten Cu-Spannungszuführungen ( $\varnothing$  50  $\mu$ m) im Temperaturbereich  $13,5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ . Die dargestellten Meßergebnisse ( $\bullet$ ) wurden in einer Messung von Pb und anschließender Korrektur des Pb-Beitrags bestimmt. Diese Daten wurden zur Korrektur der Meßergebnisse der Thermokraft der untersuchten Borkarbid-Proben verwendet. Zum Vergleich sind Literaturwerte ( $\circ$ ) angegeben [75].

chen von  $U_{mess}$  zu berücksichtigen ist. Dabei ist  $U_{mess}$  so definiert, daß das „wärmere“ Ende der Probe an den Pluspol des Spannungsmeißgerätes angeschlossen wird. Bei positiver Thermokraft der Probe und  $S_{Pr} > S_{Cu}$  entsteht damit am Ort der höheren Temperatur ein negativeres elektrostatisches Potential  $\varphi$  als am Ort der tieferen Temperatur. Die gemessene Spannung  $U_{mess}$  ist dann bei entsprechender Polung, wie oben beschrieben, negativ.

Um den Beitrag der verwendeten Cu-Zuführungen zu bestimmen, wurde in einer separaten Messung die Thermokraft einer stabförmigen Blei-Probe (Pb) im Temperaturbereich

$4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  gemessen. Die absolute Thermokraft von Pb ist relativ klein und aus der Literatur bekannt [75]. Diese Literaturangaben wurden benutzt, um den Beitrag der Cu-Zuführungen zu separieren. Das Ergebnis ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die Thermokraft der verwendeten Cu-Spannungszuführungen besitzt bei etwa 60 K ein Maximum. Bei Temperaturen unterhalb von ca. 13 K ist sie negativ und sehr gering. Wegen des sehr kleinen Absolutwertes in diesem Temperaturbereich und der Tatsache, daß die untersuchten Borkarbid-Proben in diesem Temperaturbereich supraleitend sind -  $S$  verschwindet deshalb - beschränkt sich diese Abbildung auf den Temperaturbereich  $T \geq 13,5 \text{ K}$ .

### 3.2.3 Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische Widerstand  $\rho(T)$  wird bestimmt, indem im stromdurchflossenen Zustand der Spannungsabfall an den gleichen Anschlüssen, an denen die Thermospannung gemessen wurde, ermittelt wird. Wie ebenfalls in Abb. 3.4 dargestellt, wird die Standard-Vierpol-Meßanordnung mit kommutierender Stromrichtung gewählt. Der spezifische Widerstand ergibt sich aus

$$\rho = \frac{U A}{I l} \quad (3.6)$$

mit  $A$  als Probenquerschnitt und  $l$  als Abstand der Spannungskontakte.

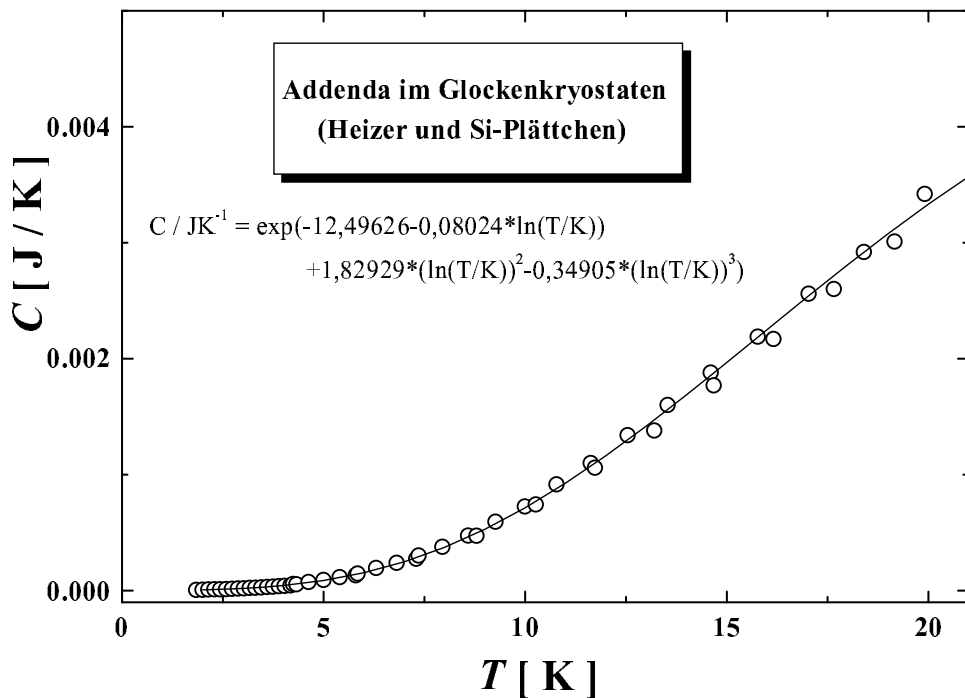
## 3.3 Messung der spezifischen Wärmekapazität

Zur Untersuchung der spezifischen Wärmekapazität werden im Rahmen dieser Arbeit zwei Verfahren benutzt, zum einen die dynamische Relaxationsmethode, die im Glockenkryostaten verwendet wird, und zum anderen die Heizimpulsmethode, die im Magnetkryostaten und im  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungskryostaten zum Einsatz kommt. Bei der Relaxationsmethode wird der Probe bis zum Erreichen einer neuen Gleichgewichtstemperatur eine konstante Heizleistung zugeführt und dabei der Temperatur-Zeit-Verlauf verfolgt. Bei der Heizimpulsmethode wird ein kurzer Heizimpuls eingesetzt, der eine schnelle Temperaturänderung zur Folge hat.

### 3.3.1 Dynamische Relaxationsmethode

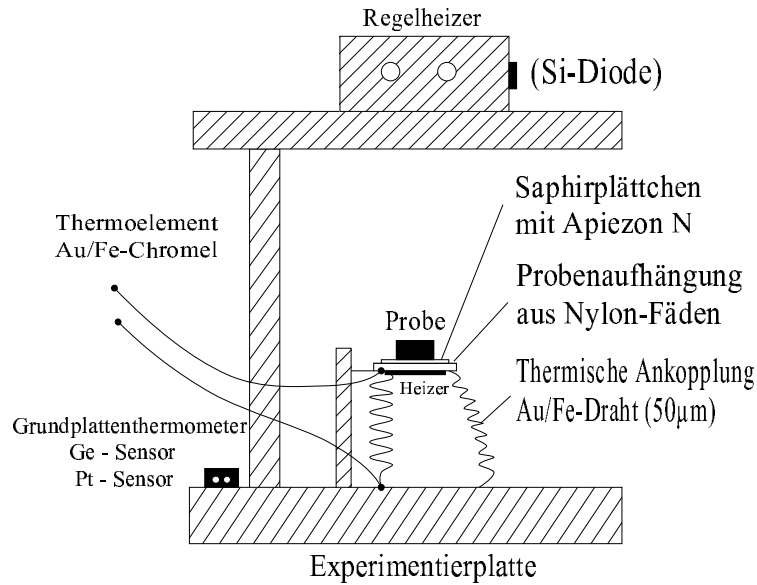
Die dynamische Relaxationsmethode wird im allgemeinen dort eingesetzt, wo eine zusätzliche thermische Ankopplung der Probe erforderlich ist. Ein thermischer Badwiderstand realisiert diese Ankopplung, die einerseits beim Abkühlen der Probe und andererseits zur Messung der Wärmekapazität notwendig ist. Wie in Abb. 3.8 gezeigt, wird für die thermische Ankopplung ein Au/0,03at.%Fe-Draht benutzt. Auf einem Saphirplättchen befinden sich ein Heizwiderstand (Dehnungsmeßstreifen) und ein Schenkel des Au/0,03at.%Fe-Chromel-Thermoelements. Der andere Schenkel ist an der Grundplatte fixiert. Die Temperatur der Grundplatte wird separat gemessen. Die Probe wird mit einer dünnen Schicht Tieftemperaturkontaktfett (Apiezon N)

thermisch am Saphir kontaktiert. Die Wärmekapazität der Addenda – das ist der zusätzliche Beitrag, welcher durch das Saphirplättchen, den Heizwiderstand, das Kontaktfett sowie den Schenkel des Thermoelements zustande kommt – sollte klein im Vergleich zum Beitrag der Probe selbst sein. Dieser Addenda-Beitrag wurde in einer separaten Messung bestimmt und von den Gesamtwärmekapazitäten stets abgezogen. Dieser Beitrag ist in Abb. 3.7 im Temperaturbereich  $1,8\text{ K} \leq T \leq 20\text{ K}$  dargestellt. Die Linie zeigt die Anpassung in Form eines doppelt-logarithmischen Polynoms dritten Grades und gibt den Addenda-Beitrag in Abhängigkeit von  $T$  an.



**Abbildung 3.7:** Wärmekapazität der Addenda der im Glockenkryostaten verwendeten Anordnung im Temperaturbereich  $1,8\text{ K} \leq T \leq 20\text{ K}$ . Der Beitrag der Addenda resultiert im wesentlichen aus dem Beitrag des Heizwiderstands auf einem Si-Plättchen mit Tieftemperaturkontaktfett Apiezon N. Die eingezeichnete Linie ist eine Anpassung mittels eines Polynoms dritten Grades in doppelt-logarithmischer Form, das zur Korrektur der Meßdaten verwendet wird.

Auch bei dieser Methode spielt die richtige Dimensionierung der elektrischen Zuleitungen zum Heizelement eine wesentliche Rolle. Um zu verhindern, daß bereits ein Teil der vom Heizwiderstand erzeugten Wärmemenge über dessen Zuführungen selbst zum Kältebad abgeleitet wird, ohne zur Temperaturerhöhung der Probe beigetragen zu haben, muß der thermische Widerstand der Heizierzuleitungen möglichst groß sein. Aus diesem Grund werden für die Stromzuführungen relativ lange (50 cm) Cu-Drähte ( $\varnothing 50\text{ }\mu\text{m}$ ) und für die Spannungszuführungen Manganin-Drähte



**Abbildung 3.8:** Schematische Probenanordnung zur Messung der spezifischen Wärmekapazität mit der dynamischen Relaxationsmethode, die im Glockenkryostaten zum Einsatz kommt.

( $\varnothing 50 \mu\text{m}$ ) verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit von Manganin ist gegenüber Cu deutlich kleiner, so kann sichergestellt werden, daß die Wärme im wesentlichen über den Gold-Badwiderstand abgeleitet wird. Eine Unsicherheit bei dieser Methode besteht darin, daß Heizer, Badwiderstand und der temperaturdetektierende Thermoelementschenkel auf dem Saphirplättchen angebracht sind. Bei schlechter thermischer Ankopplung der Probe an das Saphirplättchen besteht die Möglichkeit, daß die vom Heizwiderstand erzeugte Wärme nicht hinreichend schnell die Probe erwärmt, sondern zunächst nur den Träger (Saphirplättchen). Bei der Relaxationsmethode würde dies zu zwei verschiedenen thermischen Relaxationszeiten  $\tau$  führen, die aber bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen nicht beobachtet wurden. Mit dem Heizwiderstand wird der Probe eine konstante Heizleistung  $\dot{Q}$  zugeführt.

Für diese Anordnung kann man sich als elektrisches Ersatzschaltbild eine Parallelschaltung, bestehend aus einer Kapazität  $C$  und einem Widerstand  $R_B$ , vorstellen, durch die ein Konstantstrom  $\dot{Q}$  fließt und der sich den thermischen Widerständen entsprechend aufteilt.

Als Lösung der inhomogenen Differentialgleichung (Dgl.)

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T(t)}{R_B} + C \cdot \frac{d(\Delta T(t))}{dt} \quad (3.7)$$

mit der zeitabhängigen Temperaturdifferenz  $\Delta T(t)$  zwischen Probe und Experimentierplatte folgt die Temperatur der Probe dann einer exponentiellen Zeitabhängigkeit, wie es in Abb. 3.9 sowohl für einen Aufheiz- als auch für einen Abkühlvorgang dargestellt ist. Für den Tempera-

Verlauf einer Aufheiz- bzw. Abkühlkurve

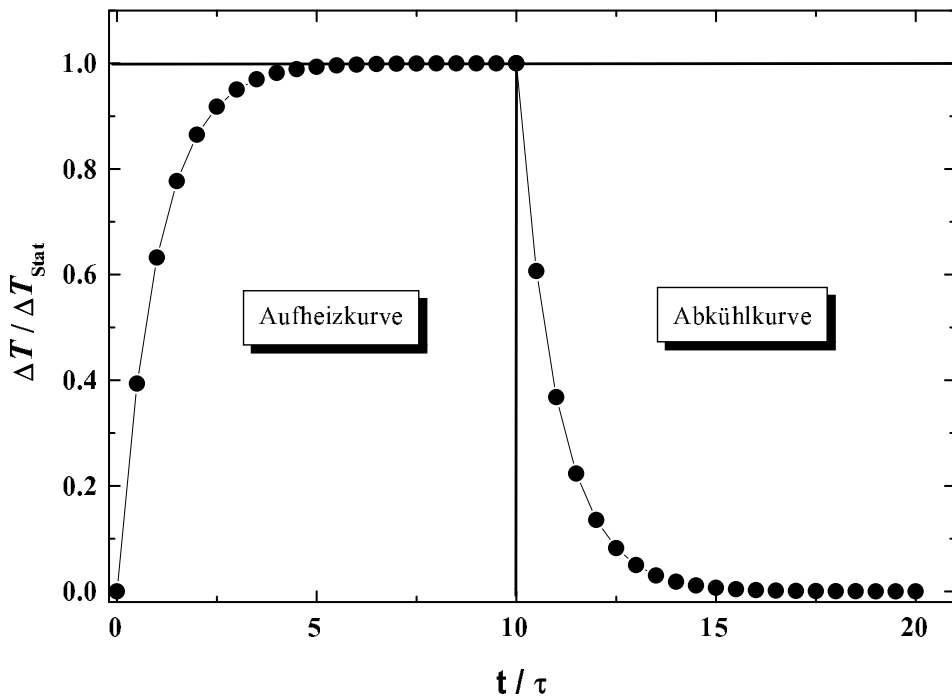
$$T(t) = T_0 + \Delta T(t) \quad (3.8)$$

ergibt sich mit den Anfangsbedingungen  $T(t=0) = T_0$  bzw.  $T(t=0) = \Delta T_{stat} = \dot{Q} R_B$

$$T(t) = T_0 + \Delta T_{stat} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{R_B C}\right) \right] \quad \text{bzw.} \quad (3.9)$$

$$T(t) = T_0 + \Delta T_{stat} \cdot \exp\left(-\frac{t}{R_B C}\right) \quad (3.10)$$

Dabei ist  $T_0$  die stabilisierte Temperatur der Grundplatte,  $\Delta T_{stat}$  die sich nach hinreichend langer Zeit einstellende stationäre Temperaturdifferenz (Partikulärlösung der Dgl.  $\Delta T_{stat} = R_B \cdot \dot{Q}$ ),  $R_B$



**Abbildung 3.9:** Temperatur-Zeit-Verlauf bei der dynamischen Relaxationsmethode. Es sind sowohl Aufheiz- als auch Abkühlkurve dargestellt, normiert mit der sich nach hinreichend langer Zeit einstellenden stationären Temperaturdifferenz  $\Delta T_{stat}$  (Partikulärlösung der Dgl. (3.7)) sowie der thermischen Relaxationszeit  $\tau$ . Aus  $\Delta T_{stat}$  wird der thermische Badwiderstand  $R_B$  bestimmt und die Wärmekapazität  $C$  schließlich mit  $R_B$  aus der Zeitkonstanten  $\tau$ .

der thermische Badwiderstand und  $C$  die Wärmekapazität der Probe.  $R_B$  wird aus dem stationären Teil der Lösung  $\Delta T_{stat}$  und  $C$  aus der Zeitkonstanten der Exponentialfunktion  $\tau = R_B \cdot C$  ermittelt.



Vorteile des Verfahrens:

- schnelle Abkühlung der Proben aufgrund der guten thermischen Ankopplung
- hohe Genauigkeit
- elektromagnetische und mechanische Störungen, die zur Probenerwärmung führen würden, werden wegen relativ guter thermischer Ankopplung an das Kältebad abgeleitet.

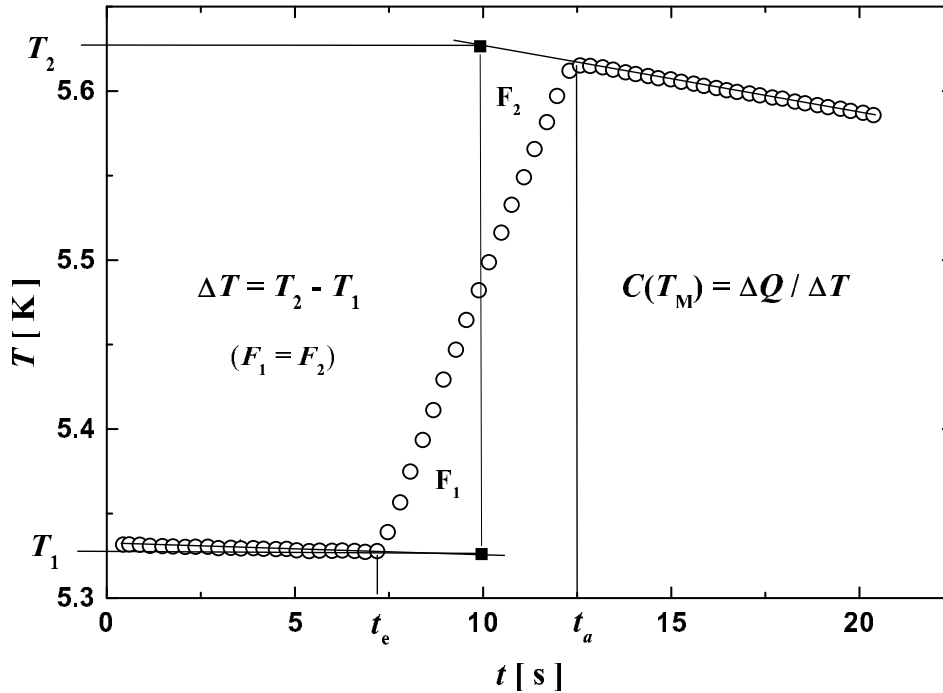
Nachteile:

- relativ lange Meßzeiten
- wegen der Temperaturabhängigkeit der thermischen Relaxationszeit nicht über einen sehr großen Temperaturbereich anwendbar, der thermische Badwiderstand müßte geändert werden.

#### 3.3.2 Heizimpulsmethode

##### 3.3.2.1 Heizimpulsmethode mit langen Relaxationszeiten

Bei der Heizimpulsmethode ist der thermische Widerstand zur Experimentierplatte so groß, daß quasiadiabatische Bedingungen herrschen. Dadurch wird die Zeitkonstante  $\tau$  des eigentlich exponentiellen Temperaturabfalls nach der Heizphase so groß im Vergleich zur Meßzeit, daß der Temperaturabfall linear extrapoliert werden kann. In Abb. 3.10 ist ein Temperatur-Zeit-Verlauf bei der Aufnahme eines Meßpunktes bei  $T \approx 5,5$  K dargestellt. Die Heizimpulsmethode wurde bei den Messungen von  $c_p$  im Magnetkryostaten angewandt. Hier kann wegen der Möglichkeit, die Proben mit Hilfe von  $^4\text{He}$ -Austauschgas abzukühlen, auf die zusätzliche thermische Ankopplung der Probe an das Kältebad durch einen Au/Fe-Draht, wie im Fall der Relaxationsmethode, verzichtet werden. Relativ große thermische Relaxationszeiten  $\tau$  sind die Folge. Die richtige Dimensionierung der Heizwiderstands- und Thermometerzuleitungen spielt auch hier eine wesentliche Rolle. Um sicherzustellen, daß die vom Heizer erzeugte Wärme  $\Delta Q$  vollständig zur Erhöhung der Probentemperatur führt und nicht über die Zuleitungen des Heizwiderstands zum Kältebad abgeleitet wird, muß der thermische Widerstand der Thermometerzuführungen deutlich kleiner sein als der der Heizerzuleitungen. Dies wird dadurch realisiert, daß die Cu-Zuführungen (hier  $\varnothing 30 \mu\text{m}$ ) des Heizwiderstands mindestens doppelt so lang sind wie die des Au/Ge-Dünnschichtthermometers ( $\varnothing 30 \mu\text{m}$ ). Zusätzlich werden zwei ca. 2 cm lange Manganin-Drähte ( $\varnothing 50 \mu\text{m}$ ) bei den Heizerzuleitungen in Reihe geschaltet. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Manganin-Drähte liefert einen zusätzlichen Beitrag zum thermischen Widerstand der Heizerzuleitungen. So kann ein guter Kompromiß für die parasitären Wärmeströme, die einerseits durch abfließende Wärme und andererseits durch produzierte Joulesche Wärme entstehen, gefunden werden. Die abfließende Wärme wird durch den Temperaturgradienten zwischen Probe und Experimentierplatte



**Abbildung 3.10:** Temperatur-Zeit-Verlauf bei der quasiadiabatischen Heizimpulsmethode. Die Wärmekapazität wird entsprechend ihrer Definitionsgleichung bestimmt. Die thermische Relaxationszeit ist in diesem Fall deutlich größer als die Meßzeit, weshalb die Temperatur-Zeit-Abhängigkeiten vor und nach der Heizphase linear extrapoliert werden können.

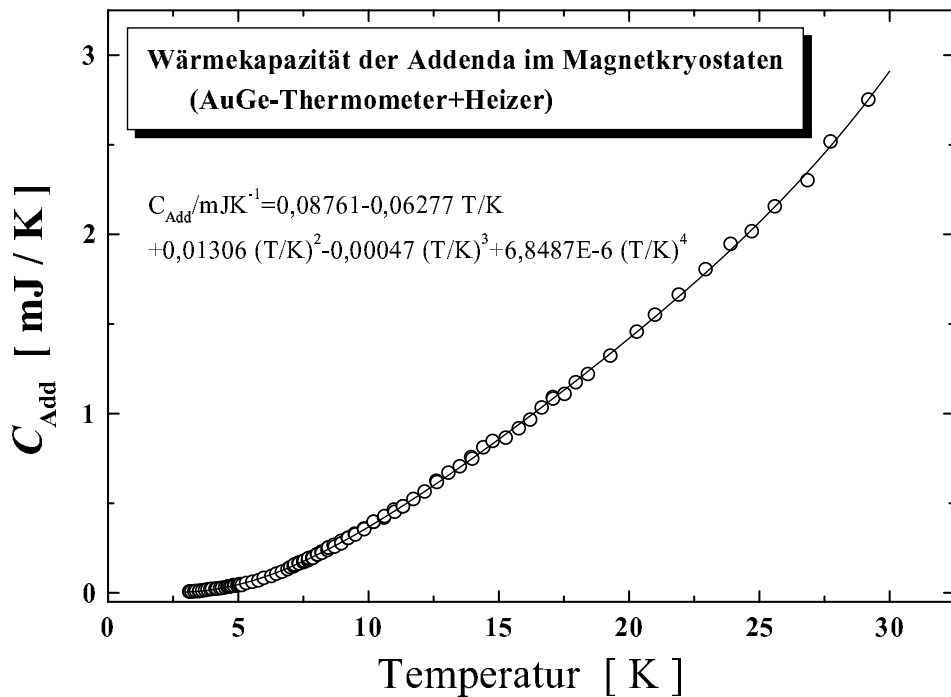
verursacht. Die Joulesche Wärme entsteht in den Stromzuführungen. Damit wird gewährleistet, daß die Wärmemenge  $\Delta Q$  bei dieser „Sandwich“-Anordnung die Probe erwärmen muß, bevor sie über die Thermometerzuführungen zum Kältebad abgeleitet wird, und nicht in Form parasitärer Wärmeströme über die Heizenzuleitungen abfließt.

Bei vollständiger thermischer Entkopplung der Probe vom Kältebad, also im ideal adiabatischen Fall, würde der Temperatur-Zeit-Verlauf bei infinitesimal kurzer Heizzeit ( $t_a - t_e \rightarrow 0$ ) eine Stufenfunktion darstellen. Da diese Bedingungen im Experiment nicht realisierbar sind, muß berücksichtigt werden, daß ein geringer Teil der erzeugten Wärme bereits während der Messung über die Zuleitungen vom Heizwiderstand zum Kältebad abfließt. Diese parasitären Wärmeströme werden dadurch berücksichtigt, daß die Temperaturverläufe vor und nach der Heizphase extrapoliert werden. Die Temperaturdifferenz der Probe wird so bestimmt, daß die Flächen  $F_1$  und  $F_2$  gleich groß sind, wie in Abb. 3.10 dargestellt. Die spezifische Wärmekapazität wird in Abhängigkeit von der Temperatur erfaßt. Die Probentemperatur ist aber wegen der erforderlichen Temperaturdifferenz nicht konstant. Einerseits muß deshalb das zur Messung von  $c_p$  notwendige  $\Delta T$  im Vergleich zur Grundplattentemperatur so gering wie möglich gehalten

werden. Andererseits muß  $\Delta T$  aber noch aufgelöst werden können. Es wurden dementsprechend Werte von  $\Delta T/T \leq 5\%$  realisiert. Der gemessene Punkt der spezifischen Wärme wird der mittleren Temperatur  $T_m = (T_1 + T_2)/2 \approx T_0 + (\Delta T/2)$  zugeordnet. Definitionsgemäß wird die spezifische Wärme

$$C(T_m) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (3.11)$$

bestimmt, wobei  $\Delta T$ , wie bereits dargestellt, aus der Extrapolation der  $T(t)$ -Verläufe bestimmt wird und  $\Delta Q$  durch Messung von Strom  $I_H$ , Spannung  $U_H$  am Heizwiderstand und Heizdauer  $t_a - t_e$  ermittelt wird.



**Abbildung 3.11:** Wärmekapazität der Addenda der im Magnetkryostaten verwendeten Meßanordnung im Temperaturbereich  $3 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$ . Der Beitrag der Addenda resultiert aus den Beiträgen des Au-Ge-Thermometers auf Kapton-Folie, des Heizwiderstands auf einem Si-Plättchen und des Tieftemperaturkontaktfetts Apiezon N. Die eingezeichnete Linie stellt eine Anpassung mittels eines Polynoms vierten Grades dar, das im weiteren zur Korrektur der Meßdaten verwendet wird.

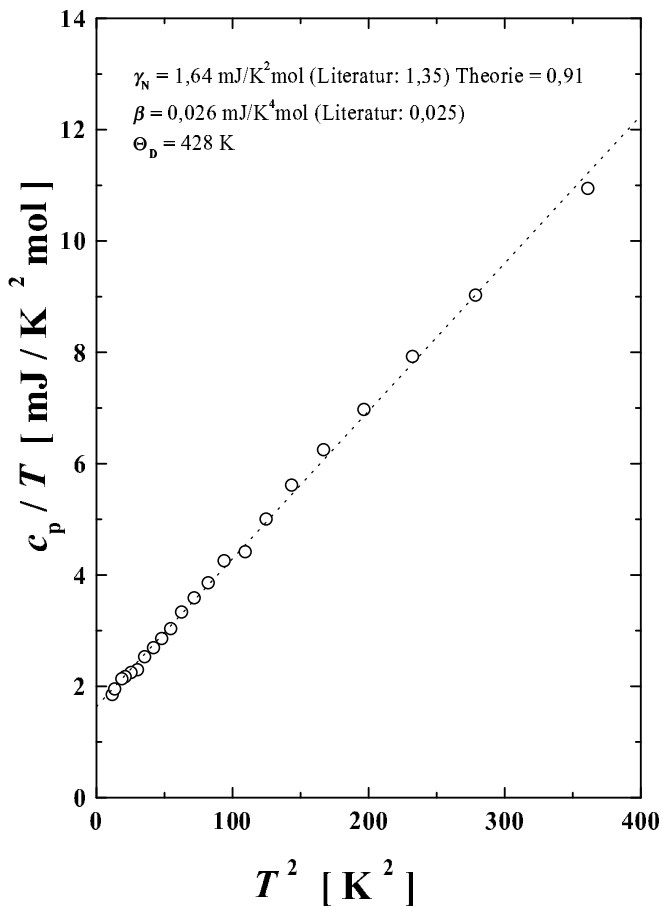
Vorteile des Verfahrens:

- kurze Meßzeiten
- hohe Genauigkeit
- über großen Temperaturbereich anwendbar.

Nachteile:

- zur Probenabkühlung Austauschgas erforderlich
- elektromagnetische und mechanische Störungen führen zur Probenerwärmung. Parasitärer Wärmeeintrag kann wegen der relativ guten thermischen Isolation der Probe schlecht an das Kältebad abgeführt werden.

Der separat bestimmte Beitrag des AuGe-Thermometers, des Heizelements sowie des Tieftemperaturkontaktfetts zur spezifischen Wärme (Addenda der im Magnetkryostaten verwendeten Anordnung) wird in Abb. 3.11 dargestellt. Es ist die Anpassungsfunktion gezeigt, die zur Addendakorrektur verwendet wird.



**Abbildung 3.12:**

Spezifische Wärme einer reinen Aluminium-Probe (Reinheit 6N) im Bereich  $3,5 \text{ K} \leq T \leq 19 \text{ K}$ . In guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [35] wurde für den Gitterbeitrag  $\beta = 0,026 \text{ mJ/molK}^4$  (Phillips:  $\beta = 0,0248 \text{ mJ/molK}^4$ ) und für den Elektronenbeitrag  $\gamma_N = 1,64 \text{ mJ/molK}^2$  (Phillips:  $1,35 \text{ mJ/molK}^2$ ) ermittelt.

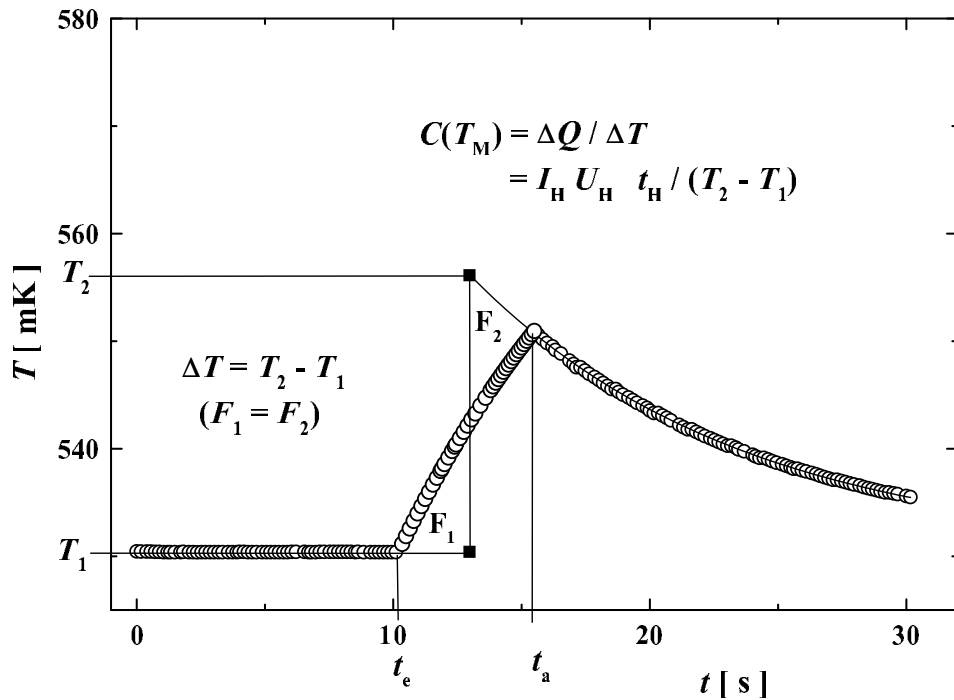
Mit Hilfe dieses Heizimpulsverfahrens wurde eine Testmessung an einer sehr reinen Aluminium-Probe (6N Al,  $m = 0,547 \text{ g}$ ) im Bereich von  $3,5 \text{ K}$  bis  $19 \text{ K}$  durchgeführt<sup>5</sup>. In Abb. 3.12 ist das entsprechende Ergebnis dargestellt. Die eingezeichnete Linie in der  $c/T$ -über- $T^2$ -Darstellung ist eine Anpassung, die einen  $T$ -linearen Elektronenterm und einen  $T^3$ -Gitterbeitrag repräsentiert.

<sup>5</sup>Die Messungen zur Addenda und Al wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Wenger durchgeführt [72].

Für den Koeffizienten des linearen Beitrags wurde  $\gamma_N = 1,64 \text{ mJ/molK}^2$  ermittelt. Mit dem  $T^3$ -Koeffizienten der Anpassung  $\beta = 0,026 \text{ mJ/molK}^4$  wurde die Debye-Temperatur  $\Theta_D = 428 \text{ K}$  bestimmt. Ein Vergleich mit Daten von Phillips [35] zeigt recht gute Übereinstimmung im Gitterbeitrag ( $\beta = 0,0248 \text{ mJ/molK}^4$ ) und Abweichungen im Elektronenterm von etwa 18% ( $\gamma_N = 1,35 \text{ mJ/molK}^2$  [35]), die möglicherweise durch Verunreinigungen zustande kommen. Berechnet und tabelliert wird für die Sommerfeldkonstante von Aluminium  $\gamma_N = 0,91 \text{ mJ/molK}^2$  angegeben [64].

### 3.3.2.2 Heizimpulsmethode mit kurzen Relaxationszeiten

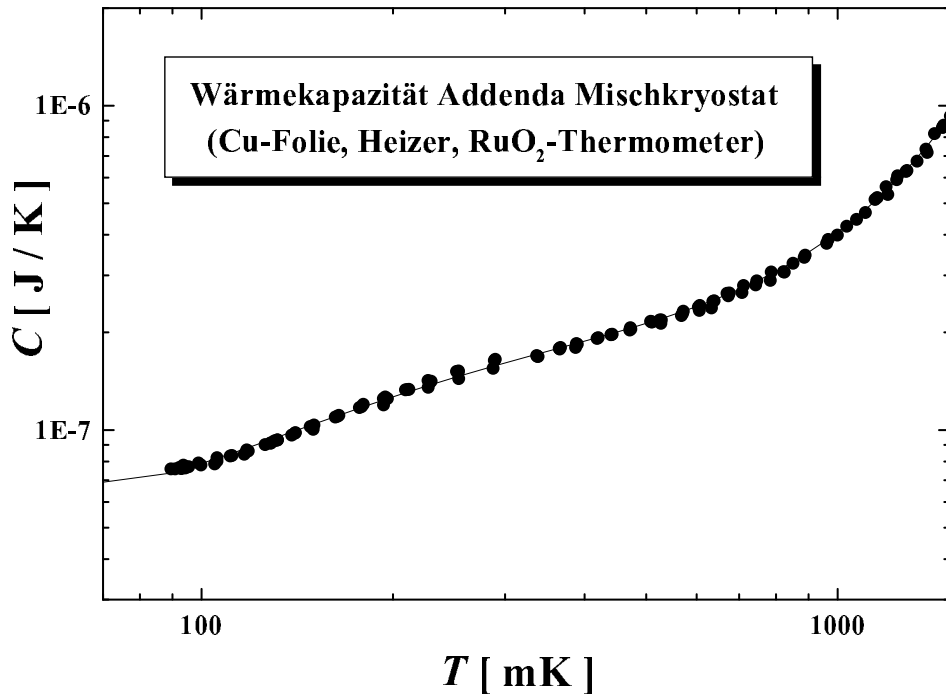
Das Meßprinzip bei dieser Methode unterscheidet sich im wesentlichen nicht von dem aus Kap. 3.3.2.1. Aufgrund der besseren thermischen Ankopplung der Probe an das Kältebad muß bei diesem Verfahren im Vergleich zu langen Relaxationszeiten der Temperatur-Zeit-Verlauf nach der Heizphase exponentiell angepaßt bzw. extrapoliert werden, wie es in Abb. 3.13 als Beispiel



**Abbildung 3.13:** Temperatur-Zeit-Verlauf der Heizimpulsmethode. Die Wärmekapazität wird entsprechend ihrer Definitionsgleichung bestimmt. Die thermische Relaxationszeit ist in diesem Fall in der Größenordnung der Meßzeit, weshalb die Temperatur-Zeit-Abhängigkeit nach der Heizphase exponentiell extrapoliert werden muß.

für einem Meßpunkt bei  $T \approx 0,54 \text{ K}$  dargestellt ist. Wie in Kap. 3.3.2.1 bereits beschrieben, wird die spezifische Wärme auch in diesem Fall gemäß ihrer Definition bestimmt. Parasitäre

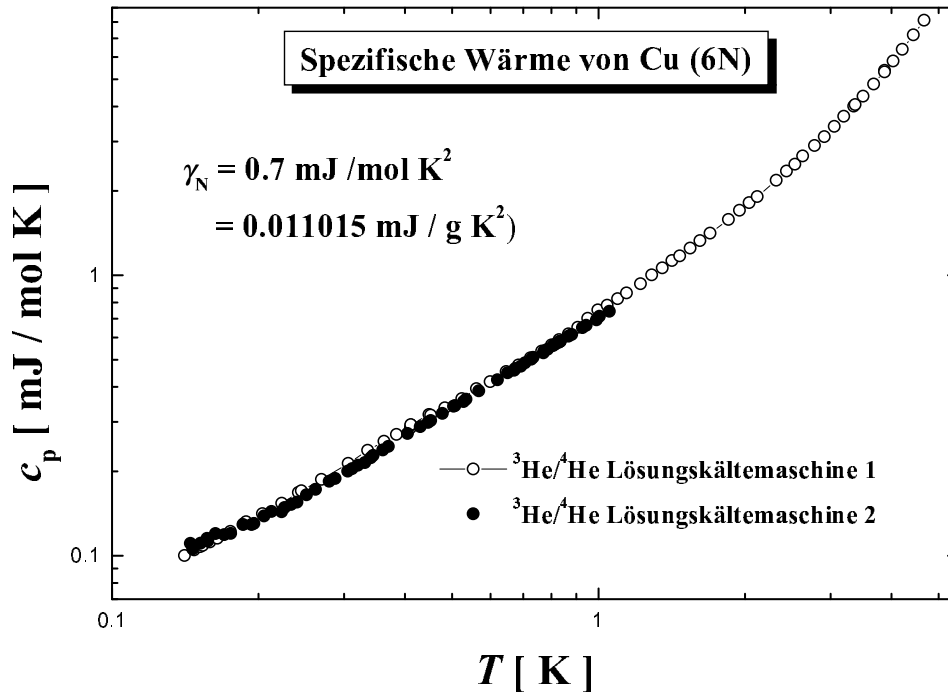
Wärmeströme während der Messung werden durch die exponentielle Extrapolation berücksichtigt. Diese Methode wird im  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungskryostaten eingesetzt, wo einerseits eine relativ gute thermische Ankopplung zur Probenabkühlung und andererseits aufgrund der apparaturbedingt begrenzten Meßzeit ein schnelles Meßverfahren erforderlich ist. Die thermische Ankopplung wird mit einem  $\varnothing$ -50  $\mu\text{m}$  Au/Fe-Draht hergestellt. Um auch hier parasitäre Wärmeströme zu vermeiden, kommen für die Zuführungen zu Heizwiderstand und Thermometer supraleitende NbTi-Drähte ( $T_c \approx 9\text{K}$ ) zum Einsatz. Diese werden bei Temperaturen  $0,05\text{ K} \leq T \leq 4,2\text{ K}$  verwendet (Mischungskryostat). Die schlechte Wärmeleitung und der verschwindende ohmsche Widerstand des supraleitenden NbTi-Drahtes erweisen sich hier als sehr gute Lösung, um parasitäre Wärmeströme zu minimieren. Die Probenhalterung besteht aus einem Netz aus Ny-



**Abbildung 3.14:** Wärmekapazität der Addenda der im  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungskryostaten bei  $T < 1\text{ K}$  verwendeten Meßanordnung. Die Linie stellt eine Anpassung mittels eines Polynoms vierten Grades dar, das zur Korrektur der Meßdaten verwendet wurde.

lonfäden ( $\varnothing$  80  $\mu\text{m}$ ), auf welches die Probe gelegt wird. Der Heizwiderstand und das ungekapselte Rutheniumoxid-Thermometer -  $\text{RuO}_2$  - (geringe Eigenwärmekapazität) werden mit Tieftemperaturkleber GE-VARNISH auf die Probe geklebt, da auch eine ausreichende mechanische Stabilität der Anordnung erforderlich ist.

Der Beitrag der Addenda (Heizwiderstand, Tieftemperaturkleber, Cu-Folie und  $\text{RuO}_2$ -Thermometer) wurde separat bestimmt. In Abb. 3.14 ist das Ergebnis dieser Messung dargestellt.



**Abbildung 3.15:** Spezifische Wärme eine 6N-Kupfer-Probe im mK-Gebiet (○). Die Ergebnisse konnten reproduziert werden, als die Probe in einem zweiten Mischungskryostaten im Bereich  $0,15 \text{ K} \leq T \leq 1,2 \text{ K}$  gemessen wurde (●). In sehr guter Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur [36] wurde für den Elektronenbeitrag  $\gamma_N = 0,7 \text{ mJ/molK}^2$  ermittelt.

Die Linie repräsentiert die Anpassung, die im weiteren zur Korrektur der Meßdaten verwendet wurde.

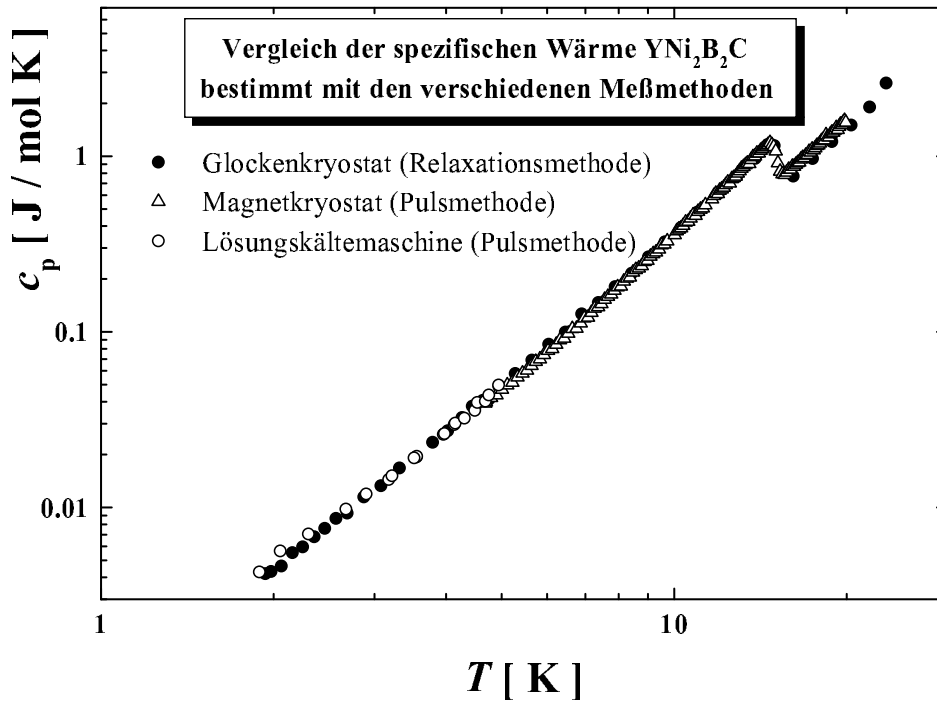
Vorteile des Verfahrens:

- kein He-Austauschgas zur Probenabkühlung erforderlich
- kurze Meßzeit
- elektromagnetische und mechanische Störungen führen nicht zur Probenerwärmung, sondern werden ans Kältebad abgegeben.

Nachteile:

- bei sehr kurzen thermischen Relaxationszeiten erweist sich die Auswertung der einzelnen Meßpunkte als schwierig, und die Genauigkeit ist eingeschränkt
- wegen der  $T$ -Abhängigkeit der thermischen Relaxationszeit nicht über weiten Temperaturbereich anwendbar.

Zum Zwecke der Überprüfung der Genauigkeit des Verfahrens wurde die spezifische Wärme einer 6N-Cu-Probe im Bereich 0,1 K bis 4 K mit der Heizimpulsmethode gemessen (Abb. 3.15). Daraus wurde beispielsweise die Sommerfeldkonstante zu  $\gamma_N = 0,7 \text{ mJ/molK}^2$  bestimmt, was mit Angaben aus der Literatur übereinstimmt [36, 76]. Zum Vergleich wurde dieselbe Probe in einem zweiten Mischungskryostaten im Bereich  $0,15 \text{ K} \leq T \leq 1,2 \text{ K}$  gemessen. Dabei konnten die vorherigen Ergebnisse weitgehend reproduziert werden.



**Abbildung 3.16:** Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme anhand der Ergebnisse einer  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe.  $c_p(T)$  wurde im Glockenkryostaten mit der thermischen Relaxationsmethode (●), im Magnetkryostaten mit der Heizimpulsmethode mit adiabatischer Entkopplung - lange Relaxationszeiten  $\tau$  - (△) und im  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungskryostaten (○) mittels der Heizimpulsmethode mit thermischen Relaxationszeiten  $\tau$ , die in der Größenordnung der Meßzeit liegen, bestimmt.

Weiterhin wurde die Wärmekapazität einer Borkarbid-Probe ( $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ) in den drei verschiedenen Apparaturen mittels der drei verschiedenen Methoden gemessen, mit dem Ziel, die unterschiedlichen Verfahren zu vergleichen. Abb. 3.16 zeigt die Meßergebnisse dieser drei Untersuchungen im Temperaturbereich  $2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$ . Im Rahmen der Meßfehler fallen die Ergebnisse zusammen.



### 3.4 Probenherstellung und Charakterisierung

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich ausschließlich um Polykristalle, die von Mitgliedern des Sonderforschungsbereichs SFB 463 am IFW Dresden hergestellt und charakterisiert wurden. Die stabförmigen  $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Proben sind wie folgt hergestellt:

Y-(3N, Heraeus), Ni-(4N, Heraeus) und C-Pulver(3N, Heraeus) sowie kristallines B (2N7, Johnson Matthey) wurden gründlich gemischt und in einer Argon-Box zu tablettenförmigen Proben gepresst. Unter Argon-Druck von  $6 \cdot 10^4$  Pa ist diese Y-Ni-B-C Ausgangslegierung im Lichtbogenofen geschmolzen worden. Die dreimalige Wiederholung dieser Prozedur diente der Erhöhung der Legierungshomogenität. Dann wurde die Schmelze in stabförmige Cu-Formen mit einem Durchmesser von 3,8 mm und einer Länge von 50 mm gegossen. Anschließend erfolgte eine Hochtemperatur-Homogenisierung, wobei die Proben bei Temperaturen bis  $1500^\circ\text{C}$  72 h lang unter Ar-Atmosphäre getempert wurden [77, 78, 94]. Proben mit der nominellen Zusammensetzung 95 mol%  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  + 5 mol%  $X$  wurden hergestellt. Die Beimengung von 5 mol% einer mit der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase koexistierenden Phase  $X$  erfolgte, um schon bei der Einwaage außerhalb des Homogenitätsgebiets von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  zu sein. Damit konnte davon ausgegangen werden, daß sich die Hauptphase nach der Ausscheidung der Nebenphasen an der Grenze des Homogenitätsgebiets befindet und Abweichungen von der idealen Stöchiometrie auftreten [78]. Die Mikrostruktur, d.h. die Phasenanteile und die Zusammensetzung der Phasen, wurde mit Hilfe der optischen Metallographie, der Röntgendiffraktometrie und der Elektronenstrahl-Mikroanalyse untersucht. Unter Verwendung der *Rietveld*-Methode bei der Auswertung der Röntgendiffraktogramme, die mit einem *Siemens* D 5000 Röntgendiffraktometer unter Verwendung von  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung erstellt sind, wurden die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der tetragonalen  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Hauptphase bestimmt. Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen wurde mittels der Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit Hilfe der WDX-Methode untersucht. Der Borgehalt der Proben wurde formal aus den nominellen und finalen Zusammensetzungen berechnet.

Die Proben, bei denen die Seltene Erde ( $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ) aber auch diejenigen, bei denen das Übergangsmetall ( $\text{Y}(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ ) substituiert wurde, sind auf ähnlichem Weg im IFW Dresden hergestellt worden. Die Ausgangselemente wurden entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung in Pulverform ausgewogen. Anschließend wurden das Seltenerdelement ( $R$ )<sup>6</sup> und das Übergangsmetall ( $T$ )<sup>7</sup> im Lichtbogenofen geschmolzen. Um dem Verlust von Kohlenstoff vorzubeugen, wurde dieser auch in Tablettenform gepresst und unter der  $R$ - $T$ -Verbindung für das nächste Schmelzen positioniert. Bor wurde auf dieselbe Weise eingebracht, wobei wegen der schlechteren Leitfähigkeit des Bors die Leistung des Lichtbogens erhöht werden mußte, was wiederum relativ hohe Bor-Verluste zur Folge hatte. Durch Bor-Überschuß wurden diese Verluste

<sup>6</sup>engl.: rare earth ( $R$ )

<sup>7</sup>engl.: transition metal ( $T$ )

kompensiert. Bei jedem Schritt wurde Bor-Überschuß eingesetzt und die Proben mehrmals geschmolzen, bis ihr Äußeres homogen erschien. Nach viermaligem Wenden und Wiederschmelzen wurden die Proben letztendlich bei 1100°C 10 Tage lang homogenisiert [32, 79].

Die Gitterstruktur und die Phasenreinheit wurden mit einem Pulver-Röntgendiffraktometer in *Bragg-Brentano*-Geometrie bestimmt, wobei Co-K $_{\alpha}$ -Strahlung verwendet wurde. Die Diffraktogramme wurden mit Hilfe des DBWS-*Rietveld*-Programms ausgewertet und die Gitterkonstanten bestimmt [32, 79].

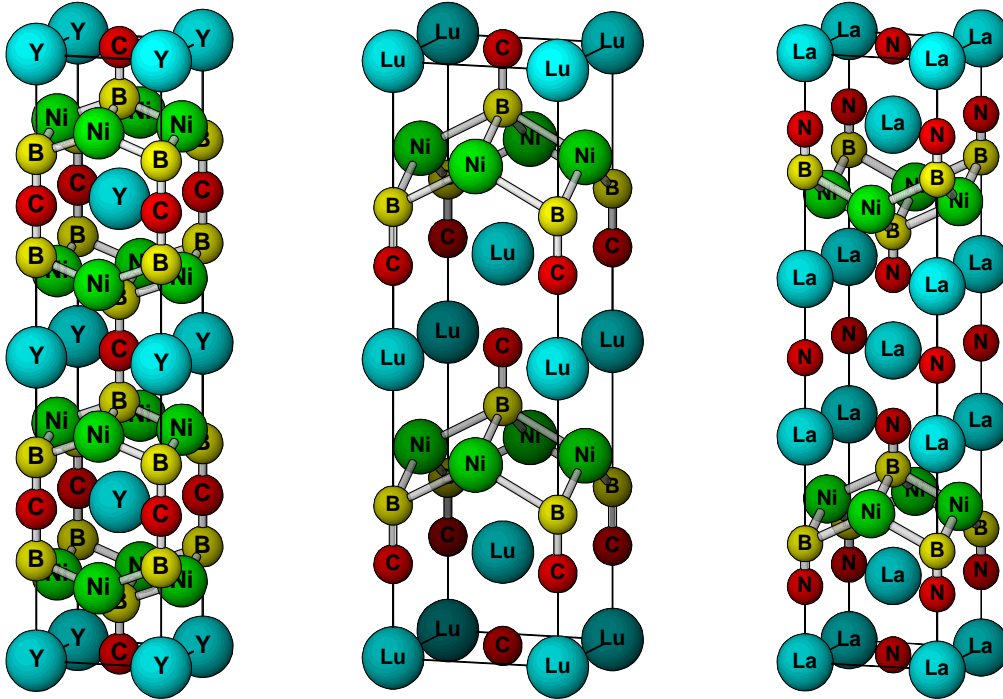
## Kapitel 4

# Stöchiometrieabweichungen im System $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$

Seit der erstmaligen Synthetisierung der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide im Jahr 1994 [2, 3] ist diese neue Klasse von Supraleitern nach wie vor Gegenstand weitreichender Untersuchungen. Das Interesse an dieser Supraleiterklasse ist durch viele besondere Eigenschaften sowohl im supraleitenden als auch im normalleitenden Zustand begründet. Unter diesen sind jene hervorzuheben, die sich nicht im Rahmen der Theorien für konventionelle Supraleiter verstehen lassen, z.B. die Koexistenz von Supraleitung und magnetischer Ordnung, das nichtexponentielle Verhalten der elektronischen spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand  $c_{es}(T)$  oder die ungewöhnliche positive Krümmung der oberen kritischen magnetischen Feldstärke  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$ . Auch die Frage nach dem Paarungsmechanismus und damit nach der Ursache der Supraleitung in diesen Systemen wurde durch unterschiedliche experimentelle Untersuchungen ähnlich wie bei den Hochtemperatursupraleitern zum Teil kontrovers diskutiert. Die hohen Sprungtemperaturen  $T_c$  bis zu 23 K [4] waren ebenfalls Anlaß, diese neuen Supraleiter intensiv zu untersuchen.

Die Kristallstruktur der Borkarbide ist eine tetragonale Schichtstruktur mit Seltenerd-Kohlenstoff- und Übergangsmetall-Bor-Schichten [15]. Es gibt die ein-, zwei- und dreischichtigen Verbindungen, bei denen sich entsprechend eine, zwei oder drei Seltenerd-Kohlenstoff-Schichten zwischen zwei Übergangsmetall-Bor-Schichten befinden (siehe Abb. 4.1). Der Strukturtyp des am intensivsten untersuchten Systems, der einschichtigen Verbindung (Raumgruppe  $I4/\text{mmm}-\text{edba}$ ,  $tI12$ ), ist eine Form der bereits bekannten  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur (Raumgruppe  $I4/\text{mmm}-\text{eda}$ ,  $tI10$ ), in die zusätzlich Kohlenstoff eingebaut ist. Bei allen drei Strukturtypen wurde Supraleitung beobachtet. Formal kann die Struktur dieser drei Typen wie folgt angegeben werden:  $R_n\text{T}_2\text{B}_2\text{C}(\text{N})_n$  mit  $n = 1, 2, 3$ , wobei  $n = 1$  für die Einschichter,  $n = 2$  die Zweischichter und  $n = 3$  für die Dreischichter anzusetzen ist,  $R$  für das Seltenerd-Element oder Yttrium (Y)

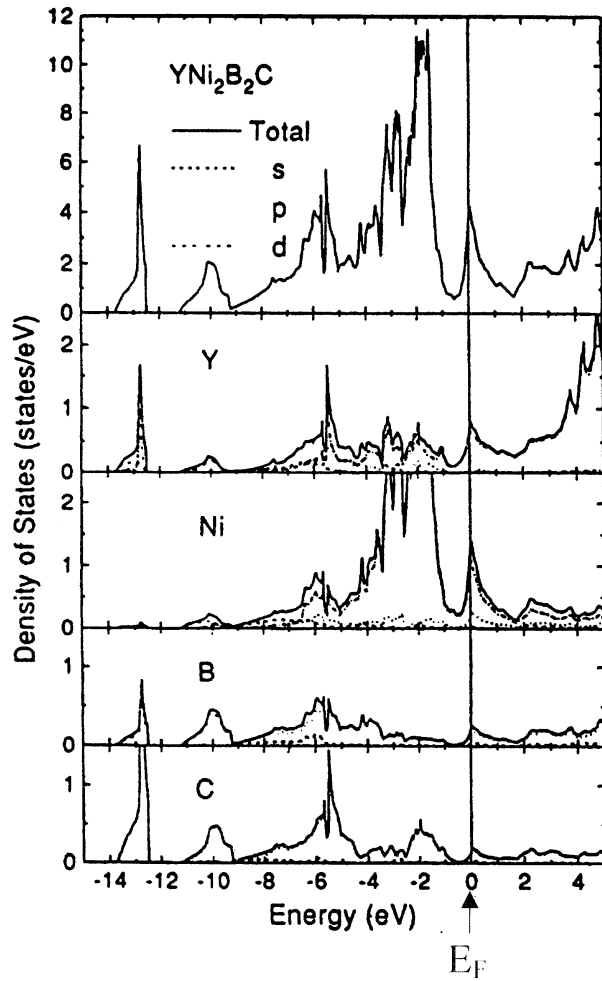
und  $T$  für das Übergangsmetall (Ni, Pt, Pd) steht. Entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung kann für die Einschichter das Verhältnis der Komponenten 1:2:2:1 (1221), für die Zweischichter 2:2:2:2 (1111) und für die Dreischichter 3:2:2:3 (3223) angegeben werden. Die dreischichtige Verbindung existiert in Form des Nitrids  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3-\delta$ , bei dem anstelle des Kohlenstoffs C Stickstoff N eingebaut ist.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der tetragonalen Schichtstruktur der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide. Von links nach rechts sind die Ein-, Zwei- und Dreischichter dargestellt. Aus Ref. [80].

Bei den in der Arbeit untersuchten Systemen handelt es sich ausschließlich um Einschichter, d.h. um Verbindungen mit der 1221-Stöchiometrie. Die relativ hohen Sprungtemperaturen  $T_c$ , die mit bis zu 23 K die größten in der Gruppe der intermetallischen Verbindungen sind, werden damit begründet, daß die Fermikante  $\varepsilon_F$  gerade mit einem scharfen Maximum der elektronischen Zustandsdichte  $N(\varepsilon)$  zusammenfällt (z.B. [81–83]). Hauptsächlich wird das Maximum in  $N(\varepsilon)$  an der Fermikante bei  $\varepsilon_F$  von den  $d$ -Zuständen des Übergangsmetalls verursacht (Ni-3d-Bänder) [81–83]. Abb. 4.2 zeigt die totale Zustandsdichte sowie die Beiträge von Y, Ni, B und C für die  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung.

Einige Untersuchungen der Supraleitungs- und Transporteigenschaften unterstützen die Annahme, daß es sich bei den Borkarbidern um einen phononenvermittelten Kopplungsmechanismus mit mittlerer Kopplungsstärke handelt. Bandstrukturrechnungen [81–87] gehen für die unmagnetischen Verbindungen von einer dreidimensionalen Elektronenstruktur aus. Erste Untersuchun-



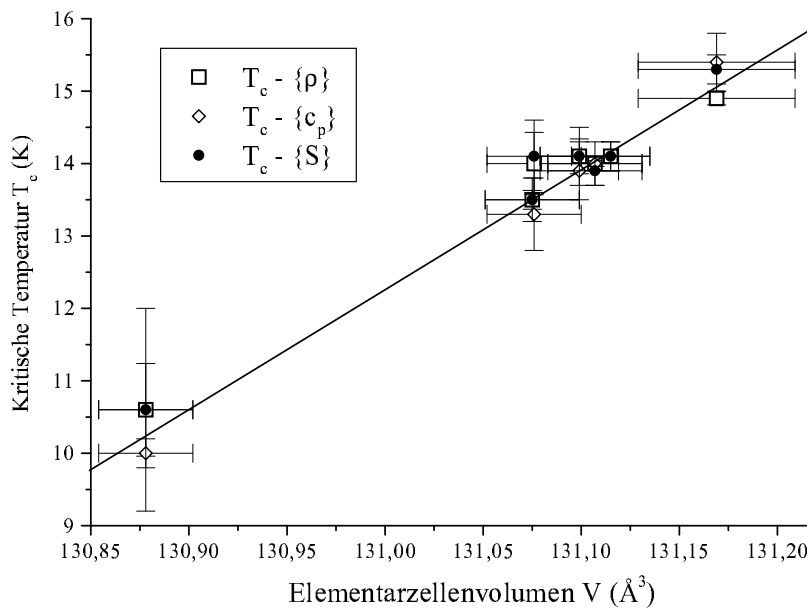
**Abbildung 4.2:**

Totale und partielle Zustandsdichten (Y, Ni, B, C) von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . Der Peak an der Fermikante ( $E = 0$ ) wird hauptsächlich von den Ni-3d-Bändern hervorgerufen. Aber auch die anderen Konstituenten C, B, und Y tragen dazu bei. Aus [82].

gen ergaben, daß sich der spezifische Widerstand isotrop verhält [88]. Aufgrund der Anisotropie der Kristallstruktur (Verhältnis der Gitterkonstanten  $c/a \approx 3$ ) war das nicht unbedingt zu erwarten. Die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  hingegen zeigt anisotropes Verhalten [89]. Aussagen von Sziláth *et al.* zufolge ist es nur möglich, die Konzentration des Bors im System  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  zu variieren und zwar in einem relativ weiten Bereich bis  $\text{YNi}_2\text{B}_{1,5}\text{C}$  [90]. Schmidt *et al.* zeigten, daß die supraleitenden Eigenschaften, wie beispielsweise die Übergangstemperatur  $T_c$ , stark von der Zusammensetzung innerhalb des Homogenitätsgebiets abhängen [91]. Auch die Gitterkonstanten sind wesentlich von der Zusammensetzung abhängig [92].

Für die Untersuchungen des Einflusses von Stöchiometriabweichungen innerhalb bzw. am Rand des Homogenitätsgebiets wurden polykristalline Proben mit der nominellen Zusammensetzung 95 mol%  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und 5 mol%  $X$  herangezogen.  $X$  ist eine jeweils mit der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase koexistierende Phase, die auch in Tab. 4.1 angegeben ist. Neben der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase können die quaternäre Phase  $\text{YNiBC}$ , die ternären Phasen  $\text{YB}_2\text{C}_2$ ,  $\text{YNi}_4\text{B}$ ,  $\text{YNiC}_2$  und  $\text{YNi}_2\text{C}_2$  sowie die binären Phasen  $\text{Ni}_2\text{B}$  und  $\text{Ni}_3\text{B}$  existieren [77, 78]. Es wurde die Zumischung von 5 mol%

gewählt, um zu erreichen, daß sich bereits die Einwaagen außerhalb des Homogenitätsgebiets der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Hauptphase befinden. Nach dem Ausscheiden von Nebenphasen kann damit erwartet werden, daß die Hauptphasen am Rand des Homogenitätsgebiets liegen [78]. Die Proben wurden einer speziellen auf die Homogenisierung der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Phase ausgerichteten Glühbehandlung unterzogen [78]. Nach der qualitativen und quantitativen Bestimmung der in den Proben existierenden Nebenphasen wurde der Bor-Gehalt der Hauptphase unter Berücksichtigung der nominellen Zusammensetzung formal berechnet. Auf diese Weise ergaben sich für die Hauptphase  $\text{YNi}_2\text{B}_xC$  Bor-Gehalte im Bereich  $1,9 \leq x \leq 2,0$ . Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der



**Abbildung 4.3:** Übergangstemperatur  $T_c$  in Abhängigkeit vom Elementarzellenvolumen  $V$  bei Proben der  $\text{YNi}_2\text{B}_xC$ -Serie. Die  $T_c$ -Werte wurden aus den Transportgrößen Thermokraft  $S$  und spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  sowie aus der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  abgeleitet. Die eingetragenen Fehlerkreuze entsprechen der zweifachen Standardabweichung für die Elementarzellenvolumina und den Breiten der supraleitenden Übergänge bei den Sprungtemperaturen. Aus Ref. [94].

tetragonalen Kristallstruktur ändern sich bei Variationen in der Zusammensetzung, wie auch bereits aus der Literatur bekannt ist [92]. Das Elementarzellenvolumen

$$V = a^2 \cdot c \quad (4.1)$$

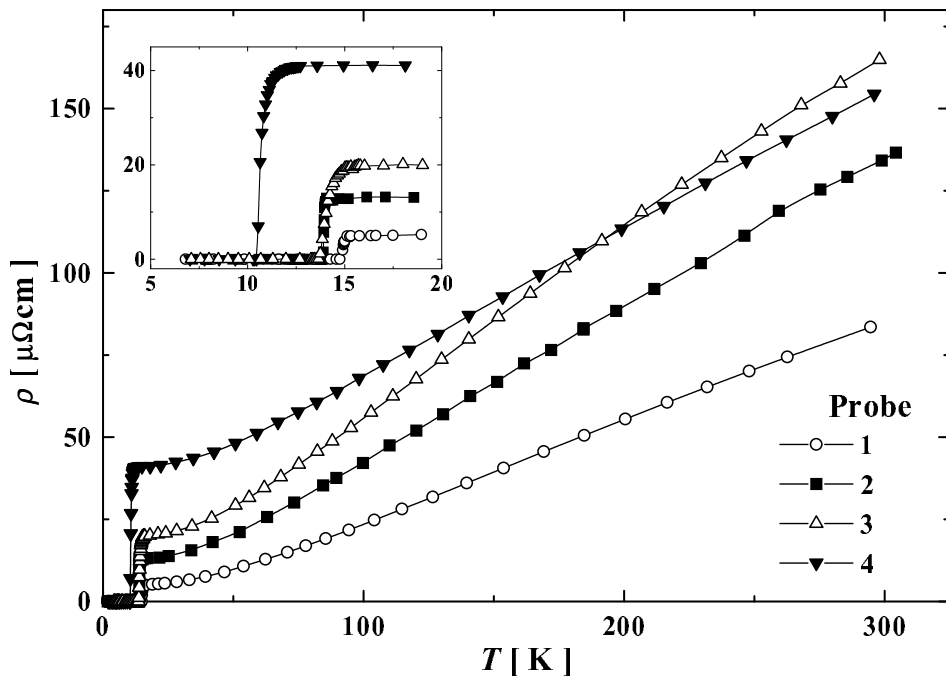
sinkt mit wachsendem Bor-Defizit, was sowohl durch die Verringerung des Gitterparameters  $a$  als auch der Gitterkonstanten  $c$  verursacht wird. Es konnte eine eindeutige Korrelation zwischen dem Elementarzellenvolumen  $V$  und der kritischen Temperatur der Supraleitung  $T_c$  beobachtet werden [94] (s. Abb. 4.3). In Abb. 4.3 sind die Ergebnisse dreier zusätzlicher Proben

dieser Serie mit dargestellt. Die eingezeichnete Linie entspricht einer linearen Regression mit  $T_c/K = -2163(74) + 16,6(6) \times V/\text{\AA}^3$  [94].

Die Transporteigenschaften, wie der spezifische Widerstand  $\rho$ , die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  und die absolute Thermokraft  $S$ , wurden an einer Serie polykristalliner  $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Proben mit Bor-Defizit im Temperaturbereich  $1,5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$  untersucht. In Tab. 4.1 ist eine Zusammenstellung der kristallographischen Eigenschaften der vier Proben angegeben, über die im folgenden berichtet wird.

## 4.1 Spezifischer Widerstand

Als Maß für die Qualität der Proben kann das Restwiderstandsverhältnis  $RRR$ , definiert als  $\rho(300\text{ K})/\rho(T_c)$ , herangezogen werden. Es variiert zwischen 3,7 und 15,9, monoton von Probe 1 bis Probe 4 fallend. Aufgrund des geringen Gewichts von Bor erwies sich die exakte Bestimmung des Bor-Gehalts als sehr schwierig, weshalb im weiteren alle Zusammenhänge zum Restwiderstand  $\rho_0$  hergestellt werden, der aber mit dem Bor-Gehalt korreliert ist. Der elektrische Widerstand  $\rho$  der untersuchten Proben ist in Abhängigkeit von  $T$  in Abb. 4.4 dargestellt. Der Widerstand verhält sich typisch metallisch, er fällt mit sinkender Temperatur. Oberhalb



**Abbildung 4.4:** Spezifischer Widerstand von  $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ . Die innere Abbildung zeigt das Verhalten in der Nähe von  $T_c$ .

Probe	$X$ 5 mol%	Hauptphase	Fremdphasen [mol%]	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
1	$\text{YB}_2\text{C}_2$	$\text{YNi}_{2,03}\text{B}_{2,02}\text{C}_{1,00}$	TaC : 0,39 $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 0,39 $\text{YB}_2\text{C}_2$ : 5,70	3,5273(2)	10,5426(4)	131,169(20)
2	-	$\text{YNi}_{1,95}\text{B}_{1,98}\text{C}_{0,99}$	TaC : 0,78 $\text{Ni}_3\text{B}$ : 1,61	3,5261(1)	10,5421(3)	131,107(12)
3	$\text{Ni}_3\text{B}$	$\text{YNi}_{1,98}\text{B}_{1,99}\text{C}_{0,99}$	TaC : 0,6 $\text{Ni}_3\text{B}$ : 5,7	3,5263(1)	10,5411(3)	131,076(12)
4	$\text{YNi}_2\text{C}_2$	$\text{YNi}_{2,00}\text{B}_{1,90}\text{C}_{1,04}$	TaC : 0,96 $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 0,11	3,5255(1)	10,5299(3)	130,878(12)

**Tabelle 4.1:** Zusammenstellung der kristallographischen Eigenschaften der Proben der  $\text{YNi}_2\text{B}_xC$ -Serie: Nominelle Zusammensetzung 95 mol%  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  + 5 mol%  $X$ , finale Zusammensetzung der Hauptphase, Fremdphasenanteile, Gitterparameter  $a$  und  $c$  und Elementarzellenvolumina  $V = a^2 \cdot c$  der tetragonalen Kristallstruktur.

von ca.  $0,2 \Theta_D$  ( $T \geq 100$  K) bis Raumtemperatur (RT) wird in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Poly- [93] und Einkristalle [95] eine annähernd lineare Temperaturabhängigkeit entsprechend

$$\rho(T) = \rho_b + BT \quad (4.2)$$

beobachtet. Im Bereich um ca. 200 K weist  $\rho(T)$  eine leichte negative Krümmung auf. Unterhalb von 100 K wird deutliches Abweichen vom linearen Verhalten beobachtet. Bei der Sprungtemperatur der Supraleitung  $T_c$  fällt der Widerstand auf Null ab. Die Breite des supraleitenden Übergangs  $\Delta T_c$  – das ist der Bereich, in dem der Widerstand von  $0,9\rho_0$  auf  $0,1\rho_0$  fällt – variiert zwischen 0,1 und 1,2 K und zeigt eine klare Korrelation zum Bor-Gehalt, die Übergangsbreite wächst mit Bor-Mangel. Die Qualität der Proben nimmt von Probe 1 bis 4 monoton ab, wenn man diese anhand des Restwiderstandsverhältnisses ( $RRR$ ) oder auch des Restwiderstands  $\rho_0$  quantifiziert. Damit verbunden ist auch das Absinken von  $T_c$  von 15,1 K auf 10,6 K.  $T_c$  wurde als diejenige Temperatur festgelegt, bei der der Widerstand gerade  $(0,9\rho_0 + 0,1\rho_0)/2$  beträgt (Mitte des Übergangs). Betrachtet man die berechneten stöchiometrischen Zusammensetzungen der 1221-Hauptphasen der jeweiligen Proben, wird deutlich, daß die Probenqualität mit Abweichungen von der 1:2:2:1-Zusammensetzung abnimmt, hier besonders mit dem Bor-Gehalt. Im Temperaturbereich  $T_c \leq T \leq 60$  K verhält sich  $\rho(T)$  annähernd proportional zu  $T^2$  und nicht zu  $T^3$  oder  $T^5$ , wie man es für Übergangsmetallverbindungen erwarten würde. Um die



Probe	$\rho_0$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$A$ [ $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^n$ ]	$n$	$RRR$	$T_c$ [K]
1	4,6	6,3	2,30	15,9	15,1
2	12,3	8,1	2,35	10,2	14,1
3	18,9	11,8	2,30	8,1	13,9
4	40,5	7,2	2,36	3,7	10,6

**Tabelle 4.2:** Anpassungsparameter  $\rho_0$ ,  $A$  und  $n$  entsprechend Gl. (4.3), Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  und Sprungtemperatur der Supraleitung  $T_c$  für die Proben der  $\text{YNi}_2\text{B}_x$  C-Serie.

$T$ -Abhängigkeit in diesem Bereich genauer zu untersuchen, wurden die Daten gemäß

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^n \quad (4.3)$$

angepaßt. Die Fitparameter  $\rho_0$ ,  $A$  und  $n$  sind neben der Sprungtemperatur  $T_c$  und dem Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  in Tab. 4.2 angegeben. Mit  $n \approx 2,3$  (siehe Tab. 4.2) wurde bei allen untersuchten Proben näherungsweise die quadratische  $T$ -Abhängigkeit von  $\rho(T)$  beobachtet, die in der Literatur sowohl für poly- [96] als auch einkristalline Proben [95] ermittelt worden waren. Als mögliche Ursache für  $\rho \propto T^2$  kommt starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Frage. Der Koeffizient  $A$  (siehe Tab. 4.2) für diesen Streumechanismus ist aber mehr als zwei Größenordnungen zu groß [95]. Möglicherweise sind Elektron-Elektron-Korrelationseffekte [95], Streuung aufgrund möglicher antiferromagnetischer Fluktuationen auf den Ni-Plätzen [95, 97, 98], der Einfluß von Unordnung oder unterschiedliche Ladungsträger, wie im effektiven Zwei-Band-Modell von Shulga *et al.* [29] angenommen, dafür verantwortlich. Diese quadratische Temperaturabhängigkeit von  $\rho(T)$  ist auch den supraleitenden A-15 Verbindungen, wie  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ , oder  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , eigen [99, 100]. Im Falle dieser intermetallischen Legierungen konnte das  $T^2$ -Verhalten der starken Elektron-Phonon-Kopplung zugeschrieben werden [101]. Bei den Borkarbid-supraleitern mit  $\lambda_{el-ph} \approx 1$  kann starke Elektron-Phonon-Kopplung aber ausgeschlossen werden. Die Ursache für dieses  $\rho(T) \propto T^2$ -Verhalten ist noch nicht vollständig verstanden und wurde auch bei dem erst vor kurzem entdeckten  $\text{MgB}_2$ -Supraleiter beobachtet [102]. Vergleicht man die  $\rho(T)$ -Kurven der vier Proben, wird deutlich, daß sie nicht der Matthiesenschen Regel gehorchen. Diese besagt, daß sich Verunreinigungen nur auf den Restwiderstand  $\rho_0$  auswirken, nicht aber auf den temperaturabhängigen Beitrag zum spezifischen Widerstand. Daraus folgend müßten die  $\rho(T)$ -Kurven parallel zueinander verlaufen. Der temperaturabhängige Teil von  $\rho(T)$  variiert aber mit dem Restwiderstand  $\rho_0$ . Während  $\rho_0$  von Probe 1 bis 4 monoton steigt, wächst der Anstieg ( $d\rho/dT$ ), der mit dem Anpassungsparameter  $A$  entsprechend Gl. (4.3) korreliert, nur bis Probe 3 ( $\rho_0 < 20 \mu\Omega\text{cm}$ ), und ist bei Probe 4 wieder deutlich kleiner.

Der spezifische Widerstand eines Metalls ist gegeben durch

$$\rho^{-1} = \frac{2}{3} e^2 N(0) v_F l \quad (4.4)$$

mit der Elementarladung  $e$ , der Elektronenzustandsdichte an der Fermikante  $N(0)$ , der Fermigeschwindigkeit  $v_F$  und der mittleren freien Weglänge der Elektronen  $l$ . Damit können Änderungen im temperaturabhängigen Beitrag von  $\rho$  sowohl Änderungen der Zustandsdichte  $N(0)$  als auch der mittleren freien Weglänge  $l$  der Elektronen zugeschrieben werden, wobei sich die Separation allerdings als schwierig erweist. Die mittlere freie Weglänge  $l$  liegt bei Raumtemperatur in der Größenordnung der mittleren Atomabstände, weshalb die halbklassische Boltzmann-Transport-Theorie nicht exakt gültig ist.

## 4.2 Spezifische Wärmekapazität

Eine Möglichkeit für die experimentelle Bestimmung von  $N(0)$  stellt die Untersuchung der spezifischen Wärme  $c_p(T)$  und daraus der Sommerfeld-Konstanten  $\gamma_N$  dar. Der Koeffizient  $\gamma_N$  des  $T$ -linearen Beitrags der Elektronen im normalleitenden Zustand ist maßgeblich von  $N(0)$  abhängig. Aus dem Zusammenhang für die Sommerfeldkonstante

$$\gamma_N = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(0) (1 + \lambda_{el-ph}) \quad (4.5)$$

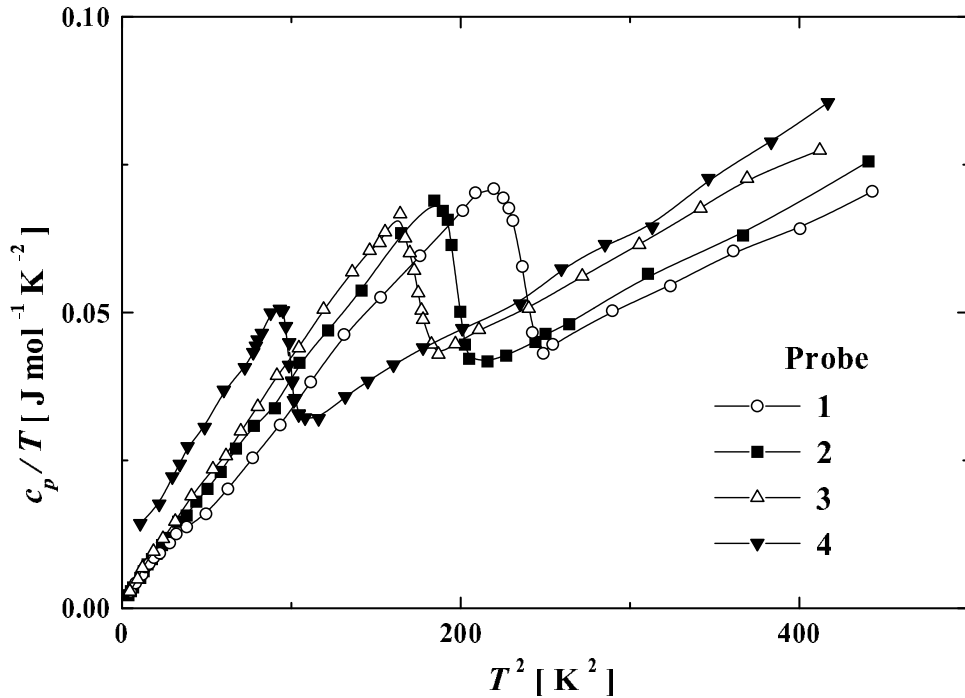


Abbildung 4.5: Spezifische Wärme von  $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$  in einer  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung.

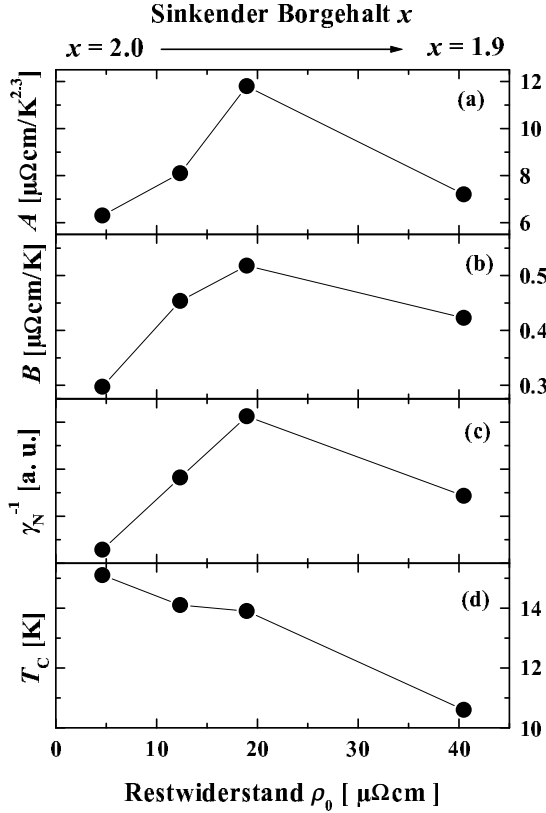
wird deren lineare Abhängigkeit von  $N(0)$  in renormierter Form der Supraleitung deutlich (im Vergleich zu Gl. (2.41) zusätzlicher Faktor  $(1 + \lambda_{el-ph})$ ). Dazu werden die Meßwerte der spezifischen Wärme in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung aufgetragen (Abb. 4.5). Aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im normalleitenden Zustand oberhalb von  $T_c$  werden  $\gamma_N$  und die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  ermittelt. Wegen des Zusammenhangs

$$c_p(T) = \gamma_N T + \beta T^3, \quad (4.6)$$

der die Summe aus Elektronen- und Gitterbeitrag eines Metalls bei tiefen Temperaturen darstellt, kann aus der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung  $\gamma_N$  als Grenzwert von  $c_p/T$  für  $T \rightarrow 0$  und  $\Theta_D$  aus dem Anstieg, der dem Wert  $\beta$  entspricht, bestimmt werden. Aus  $\beta$  folgt mit Gl. (2.55) die Debye-Temperatur. Es handelt sich dabei nur um eine Abschätzung, da bei dieser Extrapolation für  $T \rightarrow 0$  Daten der spezifischen Wärme oberhalb von  $T_c$  genutzt werden, was einen relativ großen Fehler sowohl für  $\gamma_N$  als auch  $\Theta_D$  in sich birgt. Bei tieferen Temperaturen ( $T < T_c$ ) ist ein „Weichwerden“ des Gitters beobachtet worden [103], und es tritt zusätzlich eine ungewöhnliche, weiche Phononenmode auf [104–107], die eine Besonderheit des supraleitenden Zustands der Borkarbid-supraleiter darstellt. Diese zusätzliche Phononenmode bei ca. 4 meV verschwindet bei Unterdrückung der Supraleitung durch ein externes Magnetfeld wieder bzw. wird nach ca. 8 meV verschoben. Die Werte für  $\gamma_N$  und  $\Theta_D$  werden im Vergleich zu den Tieftemperaturwerten zu klein bestimmt. Wie aus Abb. 4.5 hervorgeht, zeigt die Gesamtwärmekapazität  $c_p(T)$  der untersuchten Proben im supraleitenden Zustand eine annähernde  $T^3$ -Abhängigkeit, was sich im linearen Anstieg in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung äußert. Es ist die Überlagerung aus Elektronen- und Gitterbeitrag dargestellt. Wenn die Gesamtwärmekapazität proportional zu  $T^3$  ist und das Phononensystem entsprechend der Debyeschen Tieftemperaturnäherung für  $T \leq \Theta_D/10$  auch einen  $T^3$ -Beitrag liefert, muß der Elektronenbeitrag im supraleitenden Zustand  $c_{es}(T)$  ebenfalls durch eine  $T^3$ -Abhängigkeit gekennzeichnet sein. Diese  $T^3$ -Abhängigkeit wurde sowohl bei Poly- [103, 108–110] als auch bei Einkristallen beobachtet [111]. Auf diese für konventionelle  $s$ -Wellen-Supraleiter entsprechend der BCS-Theorie ungewöhnliche Eigenschaft (exponentielle  $T$ -Abhängigkeit wird erwartet – siehe Gl.(2.21)) soll später noch eingegangen werden.

Extrapoliert man die  $c_p/T$ -Daten bei  $T < T_c$  im sl-Zustand nach  $T \rightarrow 0$ , erwartet man einen Schnittpunkt mit dem Koordinatenursprung, da es bei  $T = 0$  keine normalleitenden Elektronen gibt, die einen  $T$ -linearen Beitrag zur Wärmekapazität verursachen würden. Für die Proben 1 bis 3 ist dies erfüllt (Abb. 4.5). Bei Probe 4 allerdings liefert die Extrapolation einen endlichen Wert, der durch die Existenz normalleitender Fremdphasen oder durch eine besondere Eigenschaft des supraleitenden Zustands mit möglicher  $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters erklärt werden kann [59, 113]. Wie in Abschnitt 2.2.2.1 bereits erläutert, wird für  $d$ -Wellen-Supraleiter mit großer Verunreinigung (*unitary limit*) ein nichtverschwindender linearer Term

in der spezifischen Wärme im Nullfeld bei  $T \rightarrow 0$  ( $\gamma_0$ ) theoretisch vorhergesagt.



**Abbildung 4.6:**

Abhängigkeiten des Koeffizienten der annähernd quadratischen  $T$ -Abhängigkeit  $A$  gemäß Gl. (4.3) (a), des Koeffizienten der linearen  $T$ -Abhängigkeit  $B$  bei  $T \geq 0,2 \cdot \Theta_D$  gemäß Gl. (4.2) (b), des Kehrwerts der Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N^{-1}$  (c) und der Sprungtemperatur  $T_c$  (d) vom Restwiderstand  $\rho_0$  der  $\text{YNi}_2\text{B}_xC$ -Serie.

Tab. 4.3 stellt die Eigenschaften der spezifischen Wärme der  $\text{YNi}_2\text{B}_xC$ -Serie, wie die absolute Sprunghöhe  $\Delta c_p$  bei  $T_c$ , die Sommerfeldkonstante  $\gamma_N$ , den Debye-Beitrag  $\beta$ , die normierte Sprunghöhe  $\Delta c_p / \gamma_N T_c$  bei  $T_c$  und die Debye-Temperatur  $\Theta_D$ , zusammen. Beim Vergleich mit Literaturdaten für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [9, 103, 108–111] wird sehr gute Übereinstimmung für Probe 1 festgestellt.

Charakteristisch ist die Probenabhängigkeit von  $\gamma_N$  (der besseren Anschaulichkeit wegen ist in Abb. 4.6 der Kehrwert von  $\gamma_N$  in beliebigen Einheiten angegeben). Während die Sommerfeldkonstante und damit die Elektronenzustandsdichte an der Fermikante  $N(0)$  von Probe 1 bis 3 monoton mit steigendem Restwiderstand  $\rho_0$  fallen ( $\rho_0 \leq 20 \mu\Omega\text{cm}$ ), wird ein Wiederanstieg bei Probe 4 ( $\rho_0 = 40,5 \mu\Omega\text{cm}$ ) beobachtet. Ähnlich verhält sich auch der Widerstand. In Abb. 4.6 wird dieser durch die Koeffizienten der  $T^{2.3}$ - ( $A$ ) und der linearen  $T$ -Abhängigkeit ( $B$ ) dargestellt. Somit kann das Verhalten des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  qualitativ mit der Änderung der Zustandsdichte an der Fermikante  $N(0)$  erklärt werden.

Die supraleitende Sprungtemperatur  $T_c$  wächst zunächst entsprechend der BCS-Theorie mit der Zustandsdichte  $N(0)$ . Diese Korrelation besteht aber nur bei den Proben mit Restwi-

Probe	$\Delta c_p$ [mJ/molK]	$\gamma_N$ [mJ/molK <sup>2</sup> ]	$\beta$ [mJ/molK <sup>4</sup> ]	$\frac{\Delta c_p}{\gamma_N T_c}$	$\Theta_D$ [K]
1	466	17,5	0.117	1,73	464
2	457	15,8	0,121	2,07	458
3	395	14,6	0,153	2,03	421
4	206	16,2	0,154	1.27	423
YNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C [110]	460	18,2		1,77	

**Tabelle 4.3:** Eigenschaften der spezifischen Wärmekapazität, wie die absolute Sprunghöhe bei  $T_c$  ( $\Delta c_p$ ), die Sommerfeldkonstante ( $\gamma_N$ ), der Debye-Beitrag ( $\beta$ ), die normierte Sprunghöhe bei  $T_c$  ( $\Delta c_p/\gamma_N T_c$ ) und die Debye-Temperatur ( $\Theta_D$ ), der YNi<sub>2</sub>B<sub>x</sub>C-Serie. Zum Vergleich sind Werte aus der Literatur für YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C angegeben [110].

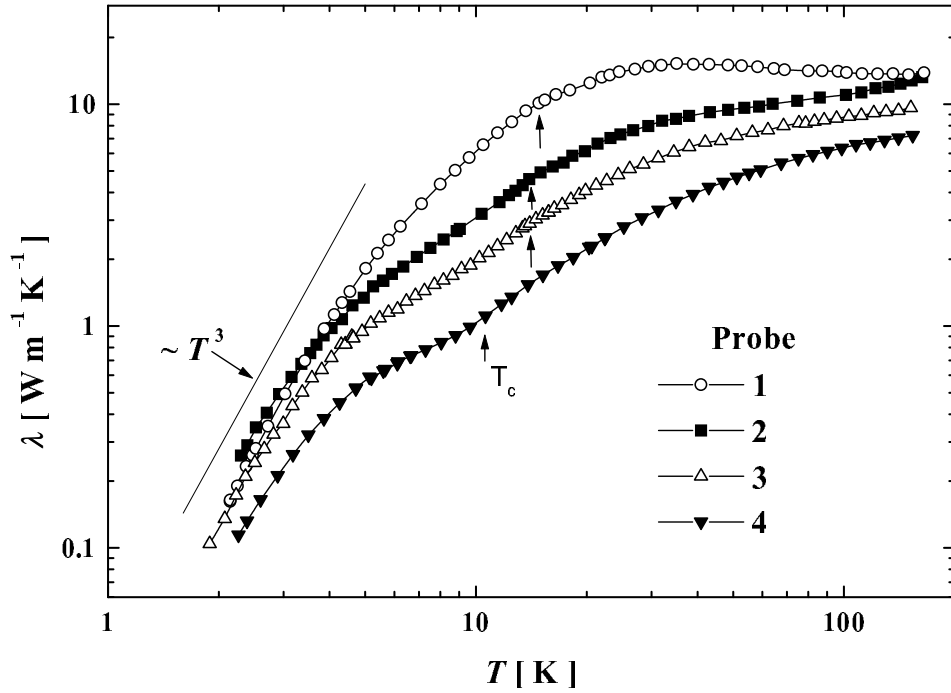
derständen  $\rho_0 \leq 20 \mu\Omega\text{cm}$ . Der Einfluß der Unordnung muß für das weitere Abfallen von  $T_c$  mit wieder ansteigender Zustandsdichte  $N(0)$  bei Probe 4 ( $\rho_0 > 20 \mu\Omega\text{cm}$ ) zur Erklärung herangezogen werden (siehe Abb. 4.6). Es wird deshalb angenommen, daß bei größeren Restwiderständen  $\rho_0 > 20 \mu\Omega\text{cm}$  und damit deutlich schlechterer Probenqualität die Elektron-Phonon-Kopplung (el-ph), verursacht durch Unordnung, schwächer wird. Die durch das Bor-Defizit hervorgerufene Unordnung ist für die schwächere el-ph-Kopplung verantwortlich.

### 4.3 Thermische Leitfähigkeit

Aus der Untersuchung von YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Einkristallen ist bekannt, daß die Wärmeleitfähigkeit (WL)  $\lambda$  beim Wärmestrom senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse größer ist als beim Wärmestrom parallel zur  $c$ -Achse [89].

Die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  der vier untersuchten Proben ist in Abb. 4.7 im Bereich von 2 K bis 150 K dargestellt. Probe 1, die den kleinsten Restwiderstand  $\rho_0$  und das größte Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  hat, weist die größte Wärmeleitfähigkeit auf. Bei 35 K besitzt die WL dieser Probe ein Maximum und fällt zu höheren Temperaturen wieder leicht ab. Bei den anderen drei Proben hingegen wächst  $\lambda$  von 2 K bis 150 K monoton an. Bei 150 K erreicht die WL der beiden „besten“ Proben 1 und 2 Werte, die bei Einkristallen gemessen wurden [89]. Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit sind in qualitativer Übereinstimmung mit denen des spezifischen elektrischen Widerstands. Die WL ist größer bei Proben mit größerem Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  und kleinerem  $\rho_0$ .

Kurz unterhalb von  $T_c$  (die Pfeile in Abb. 4.7 markieren jeweils  $T_c$ ) ist in  $\lambda(T)$  eine geringe Änderung des Anstiegs  $d\lambda/dT$  zu beobachten, was auf das Kondensieren der Elektronen zu Cooper-Paaren hinweist.  $\lambda(T)$  fällt zunächst etwas steiler mit sinkender Temperatur, um dann zu



**Abbildung 4.7:** Thermische Leitfähigkeit der  $\text{YNi}_2\text{B}_xC$ -Serie im Temperaturbereich  $2\text{K} \leq T \leq 150\text{K}$ . Die Pfeile markieren die Supraleitungsübergangstemperatur  $T_c$ . Die eingezeichnete Linie repräsentiert  $T^3$ -Verhalten, das bei den tiefsten Temperaturen zu beobachten ist, wenn nur noch die Gitterwärmeleitung vorliegt.

tieferen Temperaturen hin nicht mehr so stark zu fallen. Es bildet sich bei ca.  $1/3 T_c$  ( $\approx 5\text{K}$ ) eine kleine „Schulter“ heraus, die sich bei Untersuchungen von Einkristallen als Maximum in  $\lambda(T)$  zeigte (Phononen-*Peak*) [114]. Wärmeleitfähigkeitsdaten der Borkarbide in der Literatur sind oft sehr widersprüchlich. Bei  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen wurde ähnlich zu den Ergebnissen im Rahmen der vorliegenden Arbeit kein Phononen-*Peak* beobachtet [89]. Ein Phononen-*Peak* unterhalb von  $T_c$  in der WL reiner supraleitender Verbindungen ist aber keine intrinsische Eigenschaft dieser Supraleiter. Gladun *et al.* fanden bei der Untersuchung des supraleitenden Elements Niob (Nb) heraus, daß dieses zusätzliche Maximum in der WL bei Nb-Proben mit mittlerem Grad der Verunreinigung ( $RRR \approx 3000$ ) vorkommt, bei sehr reinen Proben ( $RRR \approx 33000$ ) aber nicht zu beobachten ist [115].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Wärme bei den Borkarbiden unterhalb von  $T_c$  zum größten Teil vom Gitter getragen wird und die Elektronen einen relativ geringen Beitrag liefern. Die Schulter in der WL bei ca.  $1/3 T_c$  bzw. ein möglicher Phononen-*Peak* können damit erklärt werden, daß die Elektronen durch die Kondensation in den supraleitenden Zustand als Phononenstreuzentren wegfallen und die Phononen nur noch an Korngrenzen und Defekten ge-

streut werden. Durch den Wegfall dieses Streumechanismus sinkt die Gitterwärmeleitfähigkeit geringer mit sinkender Temperatur ab („Schulter“). Bei  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  wurde sogar ein Wiederanstieg mit sinkender Temperatur beobachtet (Phononen-*Peak*) [116]. Der Wegfall des Elektronensystems als Träger des Wärmestroms hingegen spielt aufgrund des geringeren Beitrags zur WL in diesem Temperaturbereich keine größere Rolle. Bei tieferen Temperaturen ( $T < 4\text{K}$ ) wird  $\lambda$  ausschließlich durch Phononen bestimmt und folgt deshalb der  $T^3$ -Abhängigkeit

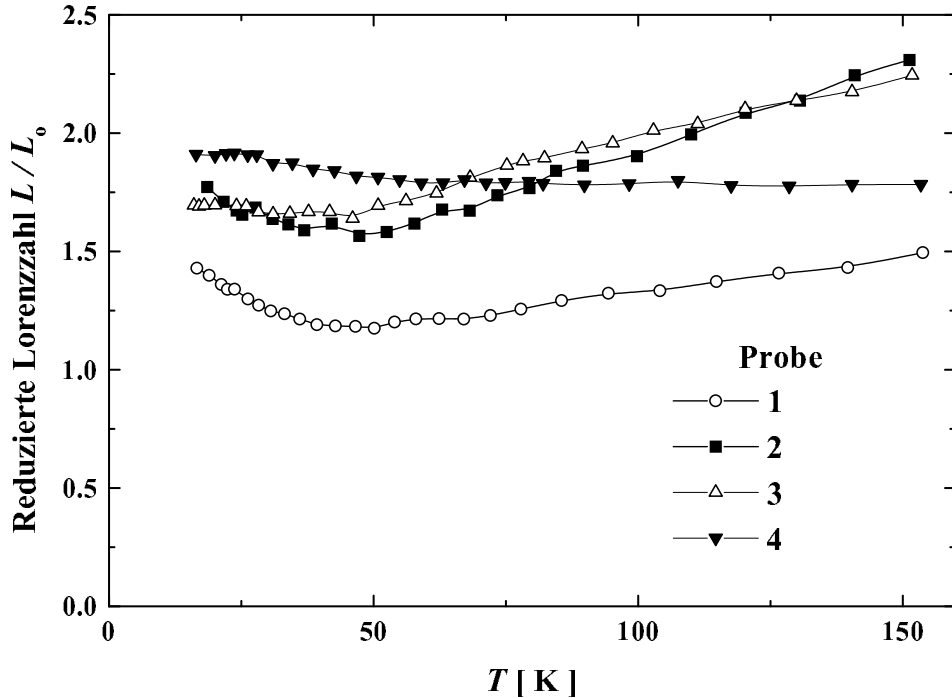
$$\lambda = \frac{1}{3} c_{ph} v_s l_{ph}, \quad (4.7)$$

wobei  $c_{ph}$  der  $T^3$ -Beitrag des Gitters zur Wärmekapazität ist. Da die Schallwellen in diesem Bereich nur an Korngrenzen und Defekten gestreut werden, können die Schallgeschwindigkeit  $v_s$  und die mittlere freie Weglänge der Phononen  $l_{ph}$  als  $T$ -unabhängig betrachtet werden [117,118].

Oberhalb von  $T_c$  wird der Wärmestrom sowohl vom Elektronensystem als auch vom Gitter getragen. Wie in Abb. 4.8 dargestellt, wurden die reduzierten Lorenzzahlen  $L/L_0$  mit

$$L(T) = \frac{\lambda \cdot \rho}{T} \quad (4.8)$$

und  $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$  aus den Ergebnissen für  $\rho(T)$  und  $\lambda(T)$  bestimmt. Dabei wurde für  $\lambda(T)$  die gemessene Gesamtwärmeleitfähigkeit eingesetzt. Für den Wärmetransport, wenn er

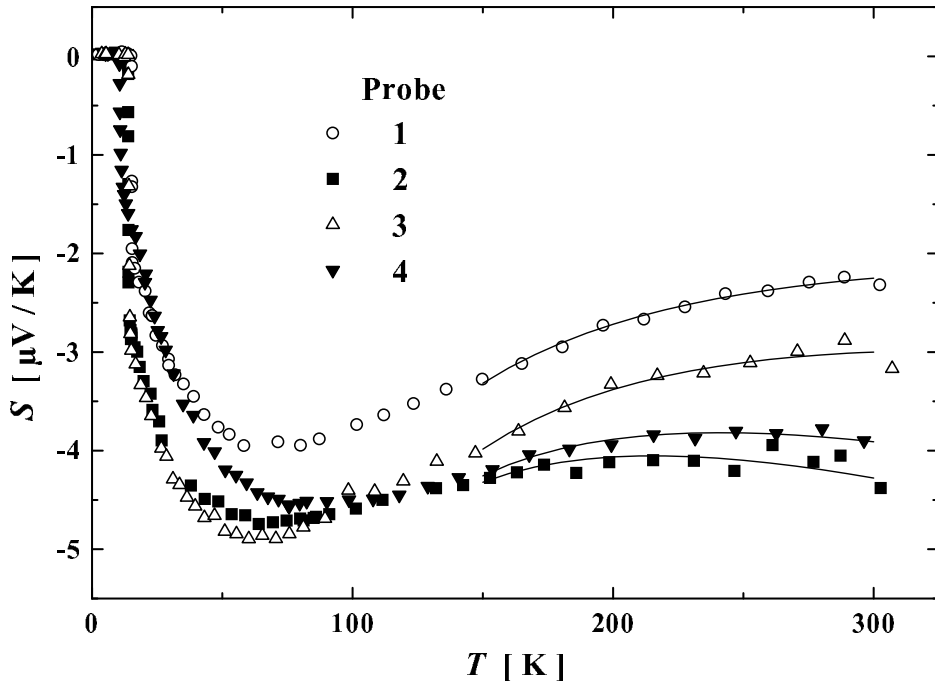


**Abbildung 4.8:** Reduzierte Lorenzzahlen  $L/L_0$  im Temperaturbereich  $T_c \leq T \leq 150\text{K}$ , die entsprechend Gl. (4.8) unter Verwendung der Gesamtwärmeleitfähigkeiten (Abb. 4.7) und der spezifischen elektrischen Widerstände (Abb. 4.4) berechnet wurden.

ausschließlich von Elektronen getragen wird, erwartet man  $L/L_0 \leq 1$ . Im untersuchten Bereich ist  $L/L_0 > 1$ , was auf einen relativ großen Beitrag des Phononensystems zur WL schließen läßt. Außer für Probe 4 durchlaufen alle  $L/L_0$ -Kurven ein Minimum bei ca. 40 K wie bei einkristallinen Proben [89, 116]. Oberhalb von 40 K wächst der Beitrag des Gitters zu  $\lambda$  monoton bei allen Proben außer Probe 4 an.

## 4.4 Thermokraft

Parallel zur Messung der thermischen Leitfähigkeit wurde die Thermokraft  $S$  bestimmt.  $S$  ist im gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $T_c$  bei allen Proben negativ und relativ klein (Abb. 4.9). Bei  $T_c$  fällt  $S(T)$  auf Null ab. Innerhalb der Auflösung von 0,2 K stimmen die Sprungtemperaturen, bestimmt aus  $\rho$  und  $S$ , überein. Die Thermokraft  $S$  aller Proben zeigt ein deutliches Minimum bei 60 bis 80 K, bei welchem sie Werte von  $-4 \dots -5 \mu\text{V/K}$  erreicht.



**Abbildung 4.9:** Absolute Thermokraft  $S(T)$  der  $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Serie im Temperaturbereich  $2\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ . Die eingezeichneten Linien sind Anpassungen entsprechend Gl. (4.10), die einen Phonon-Drag-Term sowie einen Elektronendiffusionsterm enthält.

Der Absolutbetrag von  $S$  weist damit ein Maximum auf. Oberhalb dieses Maximums sinkt  $|S|$  wieder bis Raumtemperatur. Die Thermokraft von Probe 1 mit dem höchsten  $RRR$  ist im Vergleich zu den anderen Proben vom Betrage am kleinsten. Bei Raumtemperatur werden Werte



von  $-2,3$ ;  $-4,3$ ;  $-3,0$  und  $-3,9 \mu\text{V/K}$  von Probe 1 bis 4 gemessen. Das negative Vorzeichen deutet darauf hin, daß der Ladungstransport in diesen Verbindungen durch Elektronen erfolgt, was aber nicht als einzige Ursache für eine negative Thermokraft in Frage kommt [119]. Bandstrukturechnungen sprechen aber auch dafür. Bisher liegen nur einige wenige Veröffentlichungen zur Thermokraft der Borkarbid-supraleiter vor. Während die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse deutlich von denen in Ref. [95] abweichen, stimmen sie mit den Ergebnissen von Fisher *et al.* [93] gut überein. Wahrscheinlich ist diese Diskrepanz darauf zurückzuführen, daß Rathnayaka *et al.* [95] Einkristalle untersuchten und die Thermokraft senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse gemessen wurde, während Fisher *et al.* [93] wie im Fall dieser Arbeit Polykristalle verwendeten.

Die Thermokraft wurde mit einem indirekt zu  $T$  proportionalen *Phonon-Drag*-Beitrag und einem Standard-Elektronendiffusionsterm, der linear von der Temperatur abhängt, gemäß

$$S(T) = \frac{A}{T} + BT \quad \text{bzw.} \quad (4.9)$$

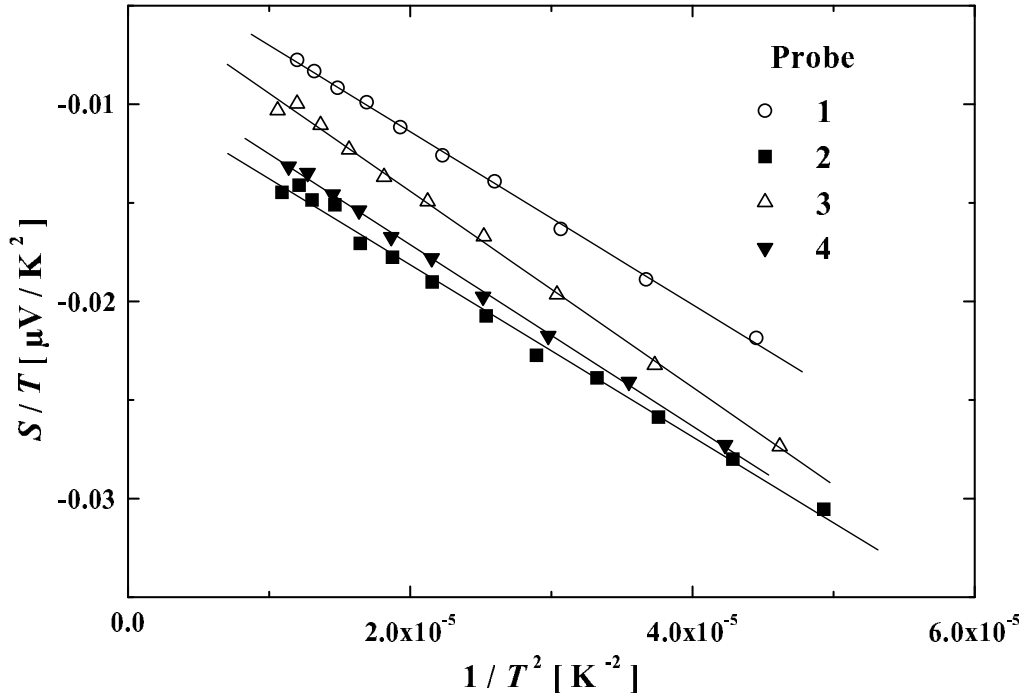
$$\frac{S(T)}{T} = A \frac{1}{T^2} + B \quad (4.10)$$

angepaßt, wobei  $A$  und  $B$  Anpassungsparameter sind. Zufriedenstellende Ergebnisse konnten damit bei Temperaturen  $T \geq 150 \text{ K}$  erreicht werden, wie es in Abb. 4.9 durch die eingezeichneten Linien verdeutlicht wird. Das Auftreten dieser beiden Beiträge äußert sich bei der Darstellung von  $S(T)/T$  über  $1/T^2$  in einer linearen Abhängigkeit (siehe Gl. (4.10)).  $A$  ergibt sich dann aus dem Anstieg und  $B$  aus dem Grenzwert  $S/T$  für  $1/T^2 \rightarrow 0$ , also dem Ordinatenabschnitt. Abb. 4.10 zeigt  $S/T$  über  $1/T^2$  im Temperaturbereich  $150 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ . Dabei ist der Absolutwert des *Phonon-Drag*-Beitrags bei allen Proben etwa gleich groß, während der Diffusionsterm deutlich variiert, wie es den Parametern  $A$  und  $B$  aus Tab. 4.4 zu entnehmen ist. Bei Raumtemperatur (RT) beträgt der *Phonon-Drag*-Term etwa  $S_{ph} = (A/T)_{RT} = (-1,55 \pm 0,10) \mu\text{V/K}$  bei allen vier Proben und ist somit nicht wesentlich vom Bor-Gehalt bzw. der Probenqualität abhängig. Der Elektronendiffusionsbeitrag  $S_d(\text{RT})$  hingegen variiert bei RT von  $-0,8$  bis  $-2,8 \mu\text{V/K}$ , er ist am kleinsten bei der „besten“ Probe 1. In der Literatur konnte auf diese Weise die Thermokraft von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  bei Temperaturen  $T > 230 \text{ K}$  angepaßt werden [93]. Fisher *et al.* erhalten dabei für  $A = -450$  bis  $-550 \mu\text{V}$  und  $B \approx -0,0067 \mu\text{V/K}^2$ , was mit den vorliegenden Ergebnissen der Probe 4 am besten übereinstimmt. Daraus kann man für  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$   $S(\text{RT}) \approx -3,5 \mu\text{V/K}$ ,  $S_d(\text{RT}) \approx -2,0 \mu\text{V/K}$  und  $S_{ph}(\text{RT}) \approx -1,5 \mu\text{V/K}$  ableiten.

Nach Mott kann für den Elektronendiffusionsterm ohne Berücksichtigung der Renormierung

$$S_d(T) = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon = \varepsilon_F} \quad (4.11)$$

angesetzt werden ( $e$  Elementarladung und  $\sigma$  elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der



**Abbildung 4.10:** Thermokraft dividiert durch die Temperatur  $S/T$  über  $1/T^2$  von  $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$  im Temperaturbereich  $150\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ . Die eingezeichneten Linien sind Anpassungen entsprechend Gl. (4.10), die einen Phonon-Drag-Term (A) sowie einen Elektronendiffusionsterm (B) widerspiegeln.

Energie) [119]. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist gegeben durch

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2 l(\varepsilon) \zeta(\varepsilon)}{12\pi^3 \hbar} \quad (4.12)$$

mit  $l(\varepsilon)$  als mittlere freie Weglänge der Elektronen mit der Energie  $\varepsilon$ , gemittelt über die Fläche konstanter Energie im  $\vec{k}$ -Raum.  $l$  ist gegeben durch

$$l(\varepsilon) = \tau(\varepsilon) v(\varepsilon) . \quad (4.13)$$

$\zeta(\varepsilon)$  ist die Größe der Fläche im  $\vec{k}$ -Raum, über die gemittelt wird. In der Näherung für freie Elektronen und damit unter Verwendung der sehr vereinfachenden Annahme einer Kugel für die Fermifläche erhält man für  $\tau(\varepsilon) \propto \varepsilon^{3/2}$ ,  $v(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$  und  $\zeta(\varepsilon) \propto \varepsilon$ . Damit reduziert sich in Gl. (4.11) die logarithmische Ableitung zu  $3/\varepsilon_F$  und es folgt

$$S_d(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{e \varepsilon_F} \quad (4.14)$$

bei höheren Temperaturen im Bereich, in dem die Phononenstreuung dominant ist. Bei elastischer Streuung im Bereich des Restwiderstands und bei Legierungen ist  $\tau(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-1/2}$  eine gute

Probe	$A$ [ $\mu\text{V}$ ]	$B$ [ $\mu\text{V}/\text{K}^2$ ]	$S(\text{RT})$ [ $\mu\text{V}/\text{K}$ ]	$S_d(\text{RT})$ [ $\mu\text{V}/\text{K}$ ]	$S_{ph}(\text{RT})$ [ $\mu\text{V}/\text{K}$ ]
1	-438	-0,0026	-2,24	-0,78	-1,46
2	-436	-0,0094	-4,27	-2,82	-1,45
3	-497	-0,0045	-3,01	-1,35	-1,66
4	-460	-0,0079	-3,90	-2,37	-1,53

**Tabelle 4.4:** Anpassungsparameter des *Phonon-Drag-Terms* ( $A$ ) und des Elektronendiffusionsbeitrags ( $B$ ) zur Thermokraft der  $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Serie entsprechend Gl. (4.10). Daraus wurden bei Raumtemperatur die Beiträge des Elektronendiffusionsterms  $S_d(\text{RT})$  sowie des *Phonon-Drag*-Beitrags  $S_{ph}(\text{RT})$  zur Gesamtthermokraft  $S(\text{RT})$  ermittelt.

Näherung und die logarithmische Ableitung in Gl. (4.11) ergibt  $1/\varepsilon_F$ . Aus Gl. (4.11) folgt dann der Ausdruck

$$S_d(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\varepsilon_F}. \quad (4.15)$$

Im Falle der Relaxationszeitnäherung ( $\tau = \text{konst.}$ ) ergibt sich

$$S_d(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{2e\varepsilon_F}. \quad (4.16)$$

Unter Verwendung von Gl. 4.14 im Falle der Näherung für freie Elektronen und den ermittelten Koeffizienten des Diffusionsterms  $B$  aus Tab. 4.4 ergäben sich viel zu große Absolutwerte für die Fermienergie  $\varepsilon_F \approx 8$  bis 28 eV. Bei den kleineren Fermienergien der Borkarbid wären größere Absolutwerte für die Thermokraft bzw. für deren Elektronendiffusionsbeitrag zu erwarten. Fisher *et al.* sehen als Ursache für diese Diskrepanz die schon erwähnte Position der Fermienergie  $\varepsilon_F$  im lokalen Maximum der elektronischen Zustandsdichte, wodurch sich  $N(\varepsilon)$  in Abhängigkeit von der Energie nur wenig ändern kann.  $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$  beispielsweise weist einen deutlich größeren Elektronendiffusionsbeitrag zur Thermokraft auf.  $\varepsilon_F$  fällt hier nicht direkt in das Maximum der Zustandsdichte,  $N(0)$  ist damit zwar kleiner, durch die Lage von  $\varepsilon_F$  in einer steilen Flanke ist  $N(\varepsilon)$  aber stärker energieabhängig, was zum größeren Elektronendiffusionsbeitrag zur Thermokraft in diesem System führt.

Bei tieferen Temperaturen ( $T < 150$  K) ist das Verhalten von  $S(T)$  komplizierter. Der *Phonon-Drag*-Beitrag kann nicht mehr einfach mit der  $1/T$ -Abhängigkeit beschrieben werden. Das beobachtete Maximum (Betrag von  $S$ ) im Bereich zwischen 60 und 80 K wird durch diesen *Phonon-Drag*-Beitrag hervorgerufen.

## 4.5 Zusammenfassung

Die Untersuchung polykristalliner  $\text{YNi}_2\text{B}_x\text{C}$ -Proben mit variierendem Bor-Gehalt stellt eine Möglichkeit dar, den Einfluß von Stöchiometrieabweichungen innerhalb des Homogenitätsge-

biets und damit auch von Unordnung in diesem System zu untersuchen. Verallgemeinernd kann gefolgert werden, daß die Qualität der Proben mit zunehmendem Bor-Defizit abnimmt, was sich z.B. im Restwiderstand  $\rho_0$ , dem Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  oder der Übergangstemperatur  $T_c$  äußert. Die Abweichungen von der stöchiometrischen 1221-Zusammensetzung haben dabei sowohl auf das Elektronensystem als auch auf das Anregungsspektrum der Phononen Einfluß.

Wie die Untersuchungen der spezifischen Wärme und des spezifischen Widerstands zeigen, fällt die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante  $N(0)$  zunächst mit mittlerem Bor-Defizit, und steigt bei  $x = 1,9$  (Probe mit größtem Bor-Defizit) wieder an. Damit kann die Änderung des spezifischen Widerstands innerhalb der Serie qualitativ der Änderung der Elektronenzustandsdichte zugeschrieben werden. Änderungen im Phononenspektrum durch die Stöchiometrieabweichungen werden insofern beobachtet, als die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  sinkt, was auf das „Weichwerden“ des Gitters zurückzuführen ist. Die Abnahme der Übergangstemperatur  $T_c$  mit sinkender Zustandsdichte folgt nur bei geringen Stöchiometrieabweichungen der Vorhersage.  $T_c$  fällt bei Probe 4 weiter, obwohl  $N(0)$ , repräsentiert durch  $\gamma_N$ , wieder ansteigt. Durch Stöchiometrievariationen und damit durch den Einfluß der Unordnung wird  $T_c$  abgesenkt.

Die Ergebnisse zur thermischen Leitfähigkeit unterstützen die Aussage der abnehmenden Probenqualität mit wachsendem Bor-Defizit. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  sinkt mit wachsendem Bor-Defizit. Es wird zu tiefen Temperaturen hin ( $T < 4\text{ K}$ )  $T^3$ -Abhängigkeit beobachtet, die für Phononenleitfähigkeit typisch ist. Bei den „schlechteren“ Proben zeigt  $\lambda$  bei ca.  $1/3 T_c$  eine Schulter, die als Ansatz des bei Einkristallen beobachteten Phononen-*Peaks* gedeutet werden kann. Die gemessenen Absolutwerte von  $\lambda$  erreichen bei 150 K Werte, die typisch für einkristalline Proben sind. Im normalleitenden Zustand tragen sowohl Phononen als auch Elektronen zum Wärmetransport bei. Weit unterhalb von  $T_c$  ist nur noch das Phononensystem Träger der Wärme.

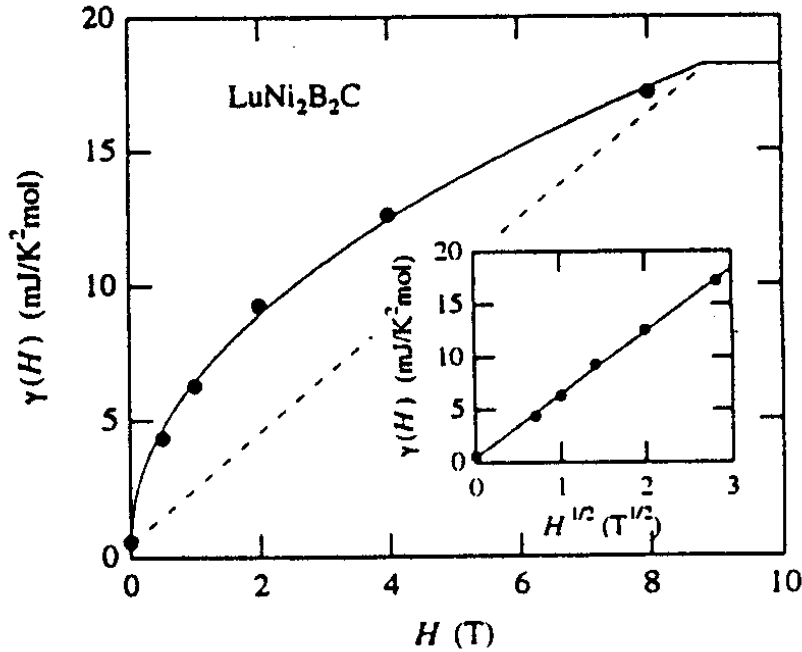
Die Thermokraft ist im gesamten Temperaturbereich negativ, was mit dem Ladungstransport durch Elektronen erklärt wird. Ihr Absolutbetrag ist klein und im supraleitenden Zustand verschwindet sie. Oberhalb von 150 K können die Meßergebnisse mit einem *Phonon-Drag*-Beitrag und einem Elektronendiffusionsterm verstanden werden. Der kleine Elektronendiffusionsbeitrag unterstützt die Ergebnisse von Bandstrukturechnungen, welche die Lage der Fermienergie  $\epsilon_F$  in einem scharfen Maximum der elektronischen Zustandsdichte vorhersagen.

## Kapitel 5

# Isoelektronische Seltenerd-Substitutionen im System $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

Die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeiten der spezifischen Wärmekapazität  $c_p(T, H)$  und die  $T$ -Abhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds  $H_{c2}(T)$  wurden von einer Serie polykristalliner  $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben im Temperaturbereich  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$  und in Feldern  $\mu_0 H \leq 8 \text{ T}$  bestimmt. Im Mischzustand wird von lokalisierten Anregungen innerhalb der Flußschläuche ein linearer Beitrag in der spezifischen Wärme verursacht. Bei konventionellen Supraleitern II. Art erwartet man, daß dieser proportional zur Temperatur  $T$  und zum äußeren Magnetfeld  $H$  bzw. bei Berücksichtigung der Magnetisierung zur mittleren internen magnetischen Flußdichte  $B_{int}$  ist. Die Magnetfeldabhängigkeit des linear von der Temperatur abhängenden Beitrags der Elektronen im Mischzustand dieser Typ-II-Supraleiter  $\gamma(H) \cdot T$  zeigt eine signifikante Abweichung von der linearen  $H$ -Abhängigkeit, die man bei konventionellen Supraleitern mit isotroper  $s$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters erwarten würde. Es wird eine von der Unordnung in diesem System bestimmte negative Krümmung von  $\gamma(H)$  beobachtet. Über Abweichungen vom linearen Verhalten in  $\gamma(H)$  bei unmagnetischen Borkarbid-supraleitern wurde von Nohara *et al.* erstmals für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  berichtet [7]. Wie aus Abb. 5.1 hervorgeht, zeigt der Koeffizient des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\sqrt{H}$ -Verhalten. Diese  $\sqrt{H}$ -Abhängigkeit bei den Borkarbid-Systemen wurde von Nohara *et al.* zunächst entsprechend der theoretischen Vorhersage von Volovik [42] mit einem unkonventionellen Paarungsmechanismus der Supraleitung wie bei den Hoch- $T_c$ -Kupraten begründet. Auch Wang und Maki interpretierten die ungewöhnlichen Eigenschaften im Sinne der  $d$ -Wellen-Supraleitung [8].

Es ist deshalb von großem Interesse, wie sich der Einfluß von Substitutionen auf dem Seltenerd-Platz auf diese Eigenschaft des Mischzustands auswirkt. Die durch diese isoelektro-



**Abbildung 5.1:** Magnetfeldabhängigkeit des Koeffizienten des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\gamma(H)$  von polykristallinem  $LuNi_2B_2C$ . Die gestrichelte Linie repräsentiert die lineare  $H$ -Abhängigkeit  $\gamma(H) = \gamma(0) + \gamma_N H/H_{c2}$ , wie man sie für konventionelle Supraleiter mit isotroper Energielücke erwartet. Die innere Abbildung zeigt eine Auftragung über  $H^{1/2}$ , das lineare Verhalten hier verdeutlicht die  $\gamma(H) \propto \sqrt{H}$ -Abhängigkeit, die typisch für Supraleiter mit „Knoten“ der Energielücke entlang von Linien auf der Fermifläche ist. Aus Ref. [7].

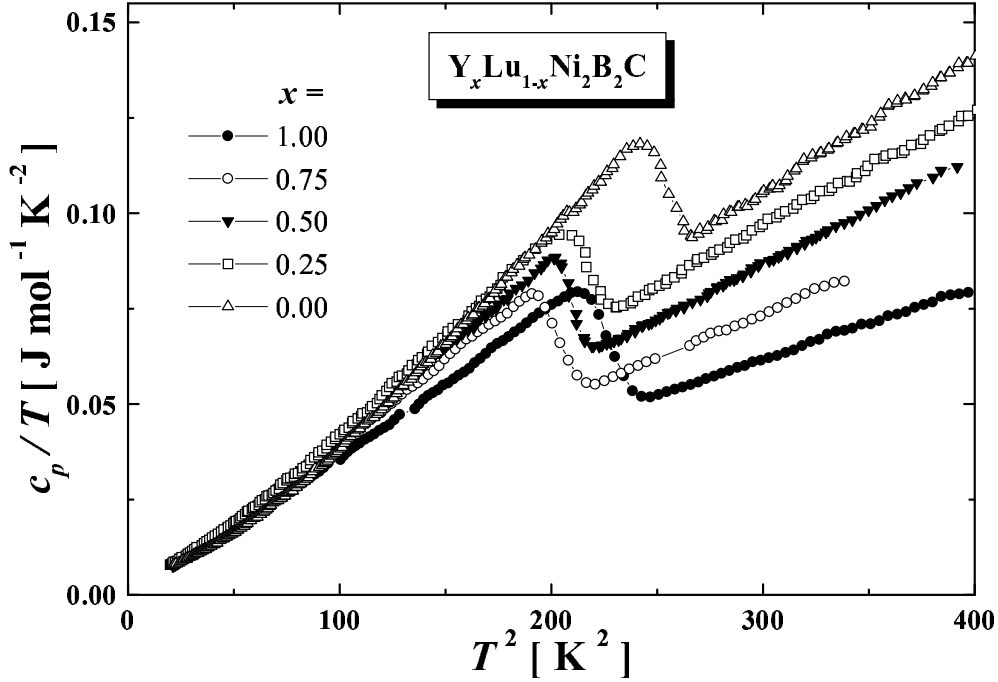
nischen Substitutionen hervorgerufene Unordnung ist relativ gering und wird nur durch die unterschiedlichen Massen und Radien der Seltenerd-Ionen verursacht.

Das obere kritische Magnetfeld weist ebenfalls eine von der Unordnung abhängige und von konventionellen Supraleitern abweichende positive Krümmung in der Nähe von  $T_c$  auf.

## 5.1 Spezifische Wärmekapazität

### 5.1.1 Spezifische Wärmekapazität im Mischzustand

Die spezifische Wärme aller fünf untersuchten Proben im Nullfeld ist in Abb. 5.2 dargestellt. Als Beispiel für alle Proben dieser Serie ist in Abb. 5.3 die spezifische Wärme der Probe  $YNi_2B_2C$  ( $x = 1$ ) in Magnetfeldern  $\mu_0 H \leq 8$  T und im Temperaturbereich  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$  in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung gezeigt. Die annähernd lineare Abhängigkeit in dieser Darstellung im supraleitenden Zustand weist bereits darauf hin, daß die Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags nicht exponentiell verläuft, wie es für konventionelle  $s$ -Wellen-Supraleiter typisch

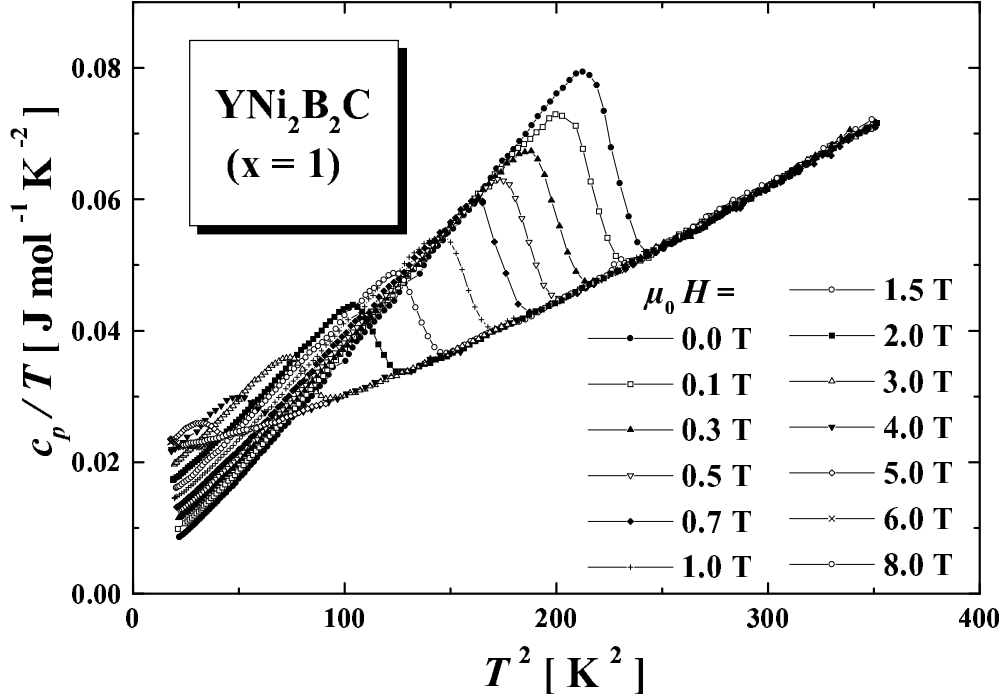


**Abbildung 5.2:** Spezifische Wärme von  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$  mit  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$  und  $1$  im Nullfeld in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung bei Temperaturen  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$ .

wäre, sondern einem Potenzverhalten  $c_{es} \propto T^n$  mit  $n \approx 3$  folgt. Darauf wird später genauer eingegangen. Der Phononenbeitrag folgt entsprechend der Debyeschen Tieftemperaturnäherung der  $T^3$ -Abhängigkeit, so daß auch für den Elektronenterm auf  $T^3$ -Verhalten geschlossen werden kann, wenn die Summe aus beiden auch zu  $T^3$  proportional ist. Für  $T \rightarrow 0$  sollten die Extrapolationen in dieser Darstellung zu einem Schnittpunkt mit dem Koordinatenursprung führen. Im Nullfeld gibt es bei  $T = 0$  keine normalleitenden Elektronen, die zu einem  $T$ -linearen Beitrag der spezifischen Wärme führen. Die Extrapolation liefert dagegen endliche Werte, die in der Größenordnung  $\gamma_0 = \gamma(H = 0) \leq 1,5 \text{ mJ/molK}^2$  liegen. Wenn man annimmt, daß dieser lineare Restbeitrag durch normalleitende Ausscheidungen verursacht wird, kann deren Konzentration mit  $\leq 7\%$  abgeschätzt werden. Als Ursache des nichtverschwindenden  $\gamma_0$  kommt aber auch eine Eigenschaft des supraleitenden Zustands mit möglicher  $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters in Frage [59, 113]. Im Falle großer Verunreinigungen wurde für  $d$ -Wellen-Supraleiter im *unitary limit* hergeleitet, daß die Zustandsdichte bei  $T \rightarrow 0$  nicht verschwinden muß, sondern endlich bleibt. Daraus folgt ein endlicher Wert  $\gamma_{res}$ , der in Gl. (2.30) angegeben ist.

Aus den Meßdaten bei  $\mu_0 H = 8 \text{ T}$  wurde die spezifische Wärme im normalleitenden Zustand entsprechend Gl. (4.6) analysiert. Bei diesem Feld wird der supraleitende Übergang gemäß des oberen kritischen Feldes bereits zu Temperaturen unter  $4,2 \text{ K}$  geschoben, somit befindet sich

die Probe im gesamten untersuchten Temperaturbereich im normalleitenden Zustand. Durch die Extrapolation der Daten zu  $T \rightarrow 0$  wird aus der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung der Beitrag der normalleitenden Elektronen  $\gamma_N \cdot T$  und damit die Sommerfeldkonstante  $\gamma_N$  bestimmt.

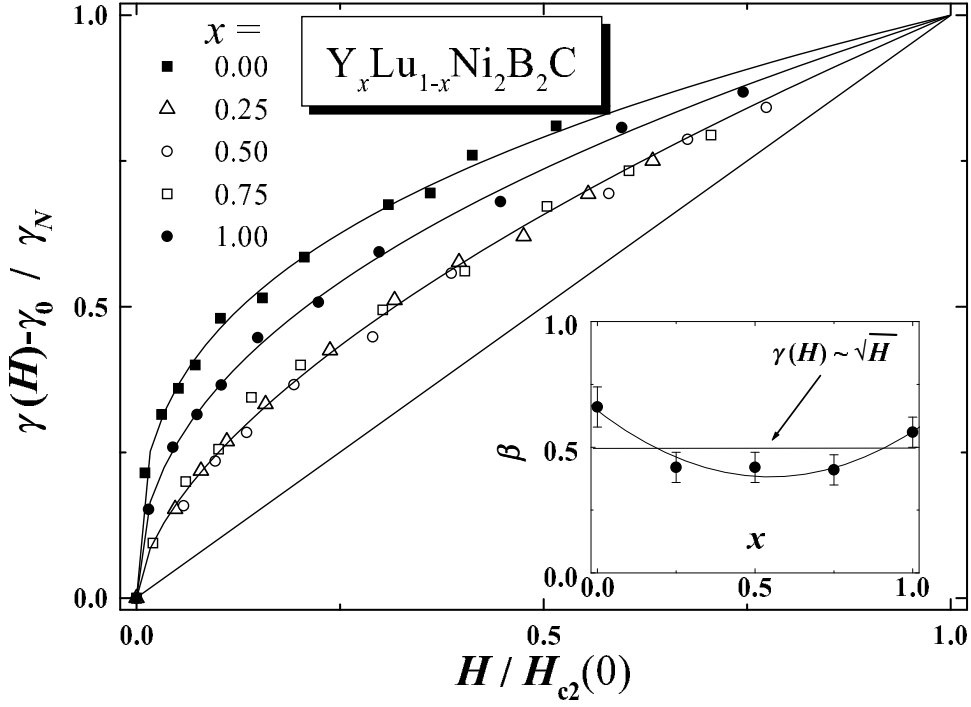


**Abbildung 5.3:** Spezifische Wärme von  $YNi_2B_2C$  ( $x = 1$ ) in verschiedenen magnetischen Feldern  $\mu_0 H \leq 8$  T in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung bei Temperaturen  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$  als Beispiel für die  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie.

Der anwachsende lineare Beitrag zu  $c_p$  im Feld macht sich in Abbildung 5.3 dadurch bemerkbar, daß die Kurven in höheren Feldern im supraleitenden Zustand über denen in kleineren Feldern verlaufen. Der  $T$ -lineare Beitrag wird durch  $\gamma(H)$  ausgedrückt.  $\gamma(H)$  wird bestimmt, indem die  $c_p/T$ -Kurven linear nach  $T \rightarrow 0$  extrapoliert werden und der Ordinatenschnittpunkt bestimmt wird. Dazu wurden die Meßdaten im Temperaturbereich  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 7 \text{ K}$  oder bis zum Ansatz des Übergangs in den normalleitenden Zustand mittels linearer Regression angepaßt.

Der linear von der Temperatur abhängige Beitrag zu  $c_p$  wird durch die normalleitenden Elektronen der Flußschlauchkerne hervorgerufen. Bei Supraleitern im *dirty limit* wird durch die proportional zum äußeren Feld  $H$  steigende Zahl der Flußschläuche lineare  $H$ -Abhängigkeit dieses Beitrags erwartet, da die flußschlauchbezogene lokale Zustandsdichte sowie der Radius der Flußschlauchkerne magnetfeldunabhängig sind. Die Feldabhängigkeit wird durch  $\gamma(H)$  ausgedrückt. Abb. 5.4 zeigt die Ergebnisse dieser Anpassung. Bei allen untersuchten Proben werden Abweichungen vom  $H$ -linearen Verhalten beobachtet. Die größten Differenzen zur linearen





**Abbildung 5.4:** Magnetfeldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\gamma(H)$ , der durch die normalleitenden Elektronen in den Kernen der Flußschläuche hervorgerufen wird, von  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ , normiert mit der Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$ .  $H_{c2}(0)$  ist das Feld, bei dem  $\gamma(H)$  den Wert im normalleitenden Zustand  $\gamma_N$  erreicht. Die innere Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Krümmungsparameters  $\beta$  in Abhängigkeit von der Y-Konzentration  $x$  entsprechend Gl. (2.28). Die beobachteten  $\gamma_0$ -Werte wurden abgezogen.

Abhängigkeit von  $H$  treten bei den Randproben ( $x = 0$  und  $x = 1$ ) auf. Die auftretende negative Krümmung wird durch den Anpassungsparameter  $\beta$  entsprechend des empirischen Zusammenhangs  $\gamma(H) \propto H^{1-\beta}$  (Gl. (2.28)) quantifiziert. Seine Abhängigkeit von der Y-Konzentration  $x$  ist in der inneren Abbildung von Abb. 5.4 gezeigt. Die Krümmung ist bei den Randproben am größten, bei den mittleren deutlich kleiner. Zum Vergleich ist in der inneren Abbildung die horizontal verlaufende Linie für das  $\gamma(H) \propto \sqrt{H}$ -Verhalten ( $\beta = 0,5$ ) dargestellt, was bei einem  $YNi_2B_2C$ -Einkristall und polykristallinem  $LuNi_2B_2C$  beobachtet wurde [7]. Eine Übersicht der ermittelten Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$  und der Krümmungsparameter  $\beta$ , die durch eine Anpassung gemäß Gl. (2.28) bestimmt wurden, gibt Tab. 5.1. Wie bereits beschrieben, wurden Werte für  $\gamma$  im Nullfeld ermittelt ( $\gamma_0 \leq 1,5$  mJ/molK<sup>2</sup>), die in Abb. 5.4 subtrahiert wurden. Aus dem Auftreten eines kleinen  $\gamma_0$  sowie aus der Prozedur der Bestimmung von  $\gamma(H)$  durch Extrapolation zu  $T \rightarrow 0$  ergeben sich für die Krümmungsparameter  $\beta$  Unsicherheiten von maximal 10 %. Damit können die Abweichungen von der Linearität in  $\gamma(H)$  nicht im Rahmen der Fehler dis-

Y-Konzentration $x$	$\gamma_N$ [mJ/molK <sup>2</sup> ]	$\beta$
0	20,4	0,66
0,25	19,0	0,42
0,5	18,3	0,42
0,75	18,0	0,41
1	20,2	0,56

**Tabelle 5.1:** Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$  und Krümmungsparameter  $\beta$  der  $H$ -Abhängigkeit von  $\gamma(H)$  gemäß Gl. (2.28) der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie.

kutiert werden. Auch unter Berücksichtigung der Fehler weist  $\gamma(H)$  bei den reinen Randproben ( $YNi_2B_2C$  und  $LuNi_2B_2C$ ) größere Abweichungen vom  $H$ -linearen Verlauf auf als das bisher beobachtete  $\sqrt{H}$ -Verhalten. Mit  $\beta = 0,66 \pm 0,06$  wird hier für polykristallines  $LuNi_2B_xC$  eine so starke Krümmung von  $\gamma(H)$  beobachtet wie für keinen Supraleiter bisher, mit Ausnahme des erst vor kurzem entdeckten binären Systems  $MgB_2$  [120,121].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Substitutionen auf dem Seltenerd-Platz Einfluß auf die elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Mischzustand bzw. auf den  $T$ -linearen Beitrag zu  $c_p$ , der durch die normalleitenden Elektronen der Flußschlauchkerne verursacht wird, haben. Es tritt eine Krümmung von  $\gamma(H)$  auf, die durch die Substitution reduziert wird. Die erzeugte Unordnung führt zu einem Übergang vom *clean-limit*-Bereich in den *quasiclean-limit*-Bereich. Die Unordnung, die man durch Substitutionen auf dem Seltenerd-Platz hervorrufen kann, reicht aber nicht aus, den *dirty-limit*-Zustand zu erzeugen. Dieser müßte zur linearen  $H$ -Abhängigkeit von  $\gamma(H)$  führen, was hier nicht beobachtet wird.

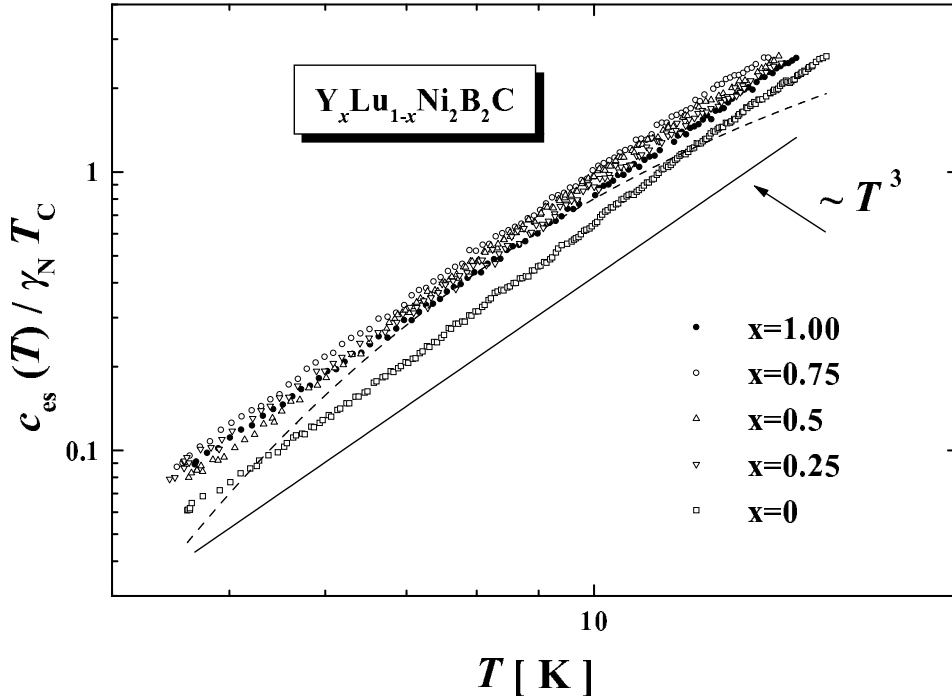
Nichtlinearitäten in  $\gamma(H)$  werden in der Literatur nach wie vor diskutiert. Wie in Kapitel 2 beschrieben, wird  $\gamma(H) \propto \sqrt{H}$  für  $d$ -Wellen-Supraleiter im *clean limit* erwartet [42]. Im entsprechenden *unitary limit* wird die  $H \ln H$ -Abhängigkeit vorausgesagt. Lineares Verhalten sollte hingegen bei isotropen  $s$ -Wellen-Supraleitern im *dirty limit* auftreten.

Viele Eigenschaften der Borkarbid-Supraleiter sprechen dafür, daß es sich um anisotrope  $s$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters handelt. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß mit ultrahochauflösenden Photoemissions-Spektroskopiemessungen nachgewiesen wurde, daß durch das Einbringen von Unordnung in unmagnetischen Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbiden die Anisotropie der Energielücke der Supraleitung verschwindet. Im konkreten Fall wurde 20% Ni durch Pt substituiert [122]. Die große Anisotropie sollte für die Besonderheiten der Borkarbide mit verantwortlich sein. Die Beobachtung eines Hebel-Slichter-Kohärenzpeaks in der Spin-Gitter-Relaxationsrate bei  $^{13}C$ -Kernmagnetresonanz-Untersuchungen (NMR) bei den Borkarbiden [123] unterstützt ebenfalls die Annahme der anisotropen  $s$ -Wellen-Symmetrie.

### 5.1.2 Elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand

Bei der spezifischen Wärmekapazität handelt es sich um eine integrale physikalische Größe. Mit der Messung der spezifischen Wärme werden die Beiträge aller Anregungen in ihrer Summe bestimmt. Im einfachsten Falle sind dies der  $T$ -proportionale Elektronenbeitrag und der  $T^3$ -abhängige Gitterbeitrag wie bei Metallen bei tiefen Temperaturen. In diesem Fall lassen sich die Beiträge relativ gut separieren.

Im konventionellen  $s$ -Wellen-Supraleiter fällt der Elektronenbeitrag im  $sl$ -Zustand exponentiell mit  $T$  ab. Wie bereits erwähnt, wird bei den Borkarbidn aber eine  $T^n$ -Abhängigkeit mit  $n \approx 3$  beobachtet. Um den Elektronenbeitrag zu ermitteln, muß von der gemessenen spezifischen



**Abbildung 5.5:** Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme  $c_{es}(T)$  von  $Y_x Lu_{1-x} Ni_2 B_2 C$  normiert mit  $\gamma_N T_c$ , berechnet nach Gl. (5.2). Die Linie repräsentiert das  $T^3$ -Verhalten, die gestrichelte Linie stellt das exponentielle Verhalten dar, wie es für die  $LuNi_2 B_2 C$ -Probe ( $x = 0$ ) im Rahmen des konventionellen Ein-Band-Bildes entsprechend der BCS-Theorie mit  $\Delta(0)/k_B T_c = 1,76$  nach Gl. (2.21) zu erwarten wäre.

Wärme der Phononenbeitrag abgezogen werden. Es besteht die Möglichkeit, die Supraleitung durch ein externes Magnetfeld zu unterdrücken. Man kann  $c_p(T)$  sowohl im supra- als auch im normalleitenden Zustand bestimmen. Dabei sollte die auftretende Differenz zwischen  $c_p(T)$  im normalleitenden  $c_p(T, 8 \text{ Tesla})$  und im supraleitenden  $c_p(T, 0 \text{ Tesla})$  Zustand durch das Elektrodensystem allein verursacht werden. Daß bei den Borkarbidn aber auch das Anre-

gungsspektrum der Phononen durch das Auftreten einer zusätzlichen weichen Phononenmode bei ca. 4 meV im supraleitenden Zustand verändert wird, stellt eine zusätzliche Schwierigkeit dar. Es bestehen zwei Möglichkeiten, den Elektronenbeitrag im supraleitenden Zustand zu separieren:

- Entweder wird bei unterdrückter Supraleitung im Magnetfeld der Tieftemperaturwert von  $\Theta_D$  (Debyetemperatur) durch lineare Anpassung der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Kurve aus dem Anstieg  $\beta$  gemäß Gl. (4.6) bestimmt und angenommen, daß die so ermittelte  $T^3$ -Abhängigkeit des Gitters über den gesamten Temperaturbereich bis  $T_c$  bestehen bleibt:

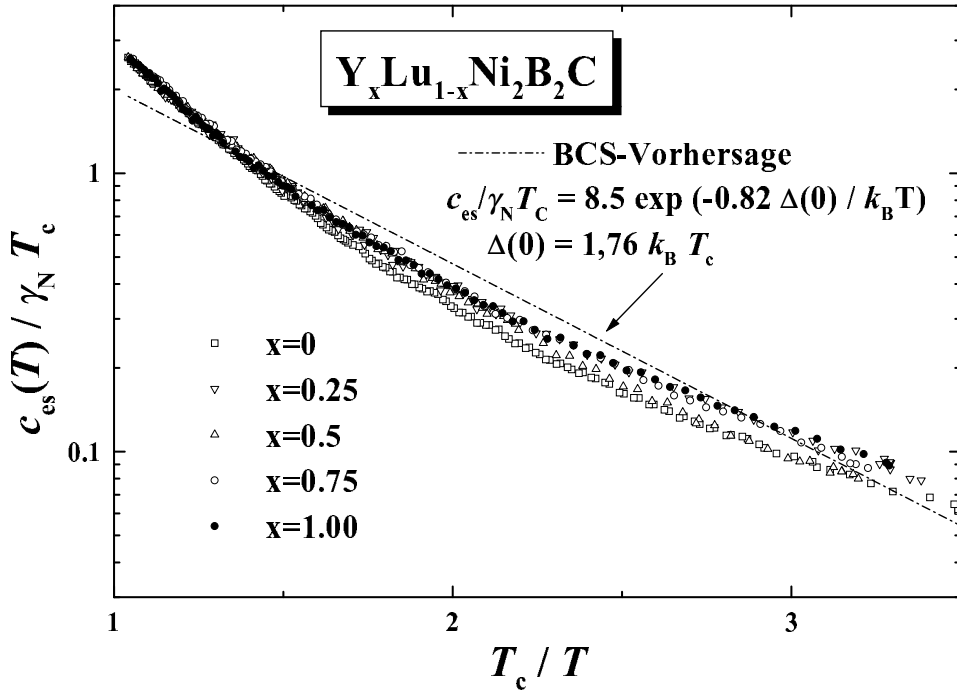
$$c_{es}(T) = c_p(T, 0 \text{ Tesla}) - \beta T^3, \quad (5.1)$$

- oder es werden von den Daten im supraleitenden Zustand die im Magnetfeld bestimmten Werte im normalleitenden Zustand subtrahiert und anschließend der Betrag  $\gamma_N \cdot T$  hinzugefügt:

$$c_{es}(T) = c_p(T, 0 \text{ Tesla}) - c_p(T, 8 \text{ Tesla}) + \gamma_N \cdot T. \quad (5.2)$$

Die zweite Methode wird in dieser Arbeit angewandt. Bei der ersten Methode wird nicht berücksichtigt, daß das Gitter mit steigender Temperatur weicher wird, was ein sinkendes  $\Theta_D$  zur Folge hat. Der Koeffizient  $\beta$  der  $T^3$ -Abhängigkeit des Phononenbeitrags ändert sich also mit der Temperatur. Dieses Verhalten äußert sich in Abb. 5.3 darin, daß die Darstellung  $c_p/T$  über  $T^2$  im nl Zustand keine Gerade liefert, sondern eine positive Krümmung aufweist. Bei der zweiten Methode wird die zusätzliche auftretende Mode im Phononenanregungsspektrum vernachlässigt. Die Beiträge des Phononensystems im supraleitenden und im normalleitenden Zustand sind nicht identisch. Die Gleichheit dieser Beiträge wird aber vorausgesetzt. Aus experimenteller Sicht besteht kein anderer Zugang zum Beitrag des Elektronensystems. Deshalb wird der Kompromiß geschlossen und der zweite Weg genutzt.

Wie bereits erwähnt und auch bei der Auswertung der  $c_p$ -Messungen von  $YNi_2B_xC$  angesprochen, folgt die Elektronenwärmekapazität  $c_{es}(T)$  der  $T^3$ -Abhängigkeit, was sich nach der Separation des Gitterbeitrags bestätigt (Abb. 5.5). Die in Abb. 5.5 eingezeichnete  $T^3$ -Linie verläuft parallel zu den Ergebnissen der fünf Proben (doppeltlogarithmische Auftragung). Die durch Anpassungen ermittelten Exponenten dieses Potenzverhaltens variieren bei den untersuchten Proben nur marginal um den Wert  $n = 3$ . Im Gegensatz dazu ist durch die gestrichelte Linie in Abb. 5.5 das exponentielle Verhalten dargestellt, wie es im Rahmen des konventionellen Ein-Band-Bildes entsprechend der BCS-Theorie (Gl. (2.21)) mit  $\Delta(0)/k_B T_c = 1,76$  zu erwarten wäre. Dieses weicht signifikant von den Meßergebnissen ab. Deutlicher kommt diese Diskrepanz in der Darstellung  $\log c_{es}$  über  $T_c/T$  in Abb. 5.6 zum Ausdruck. In dieser logarithmischen Darstellung erscheint die exponentielle  $T$ -Abhängigkeit linear. Die eingezeichnete gestrichelte Linie



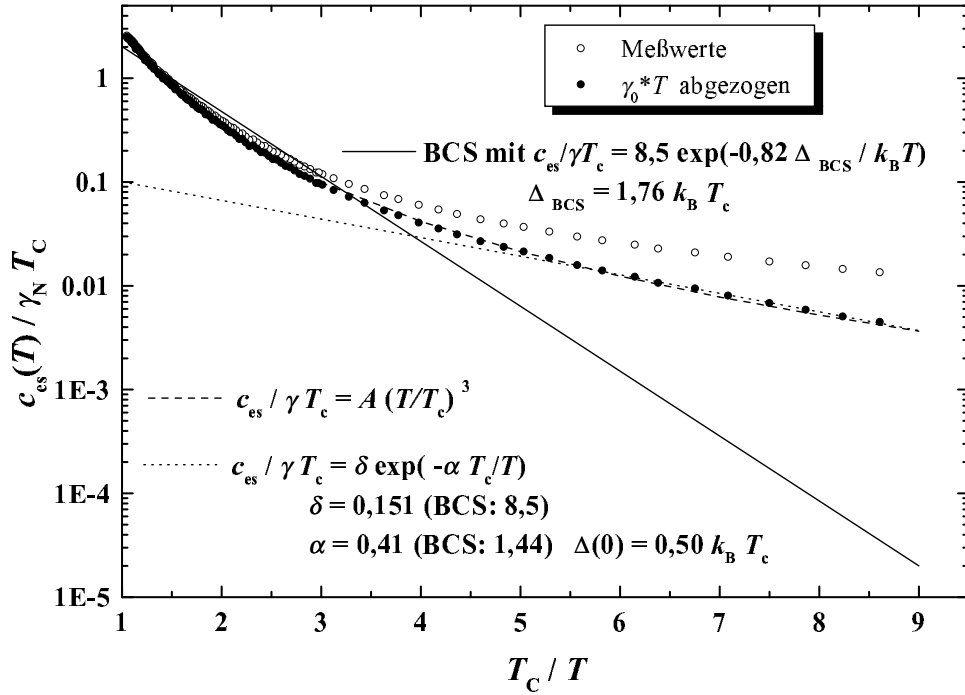
**Abbildung 5.6:** Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme  $c_{es}(T)$  von  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$  in einfach-logarithmischer Auftragung über  $T_c/T$  normiert mit  $\gamma_N T_c$ , berechnet nach Gl. (5.2). Die gestrichelte Linie stellt das exponentielle Verhalten dar, wie es im Rahmen des konventionellen Ein-Band-Bildes entsprechend der BCS-Theorie mit  $\Delta(0)/k_B T_c = 1,76$  nach Gl. (2.21) zu erwarten wäre.

entspricht auch in dieser Abbildung dem entsprechend der BCS-Theorie vorhergesagten Verhalten. Es ist offensichtlich, daß sich die elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand nicht mit Hilfe der BCS-Theorie erklären läßt, denn es wird im sl-Zustand kein exponentieller Verlauf beobachtet, wie beim Auftreten einer isotropen Energielücke zu erwarten wäre.

In Zusammenarbeit mit dem IFW Dresden und dem MPI für Chemische Physik fester Stoffe Dresden wurde die  $YNi_2B_2C$ -Probe auch bei tieferen Temperaturen hinsichtlich ihrer spezifischen Wärme untersucht, um

1. den Einfluß auf  $\gamma(H)$  genauer zu analysieren, wenn die Werte bei tieferen Temperaturen bestimmt werden und
2. die Temperaturabhängigkeit von  $c_p(T)$  im supraleitenden Zustand bei tieferen Temperaturen zu bestimmen.

In Abb. 5.7 sind sowohl die aus den Meßdaten (o) als auch die nach dem Abzug des nicht-verschwindenden  $\gamma_0$  (•) abgeleiteten Daten (entsprechend Gl. (5.2)) dargestellt, um deutlich

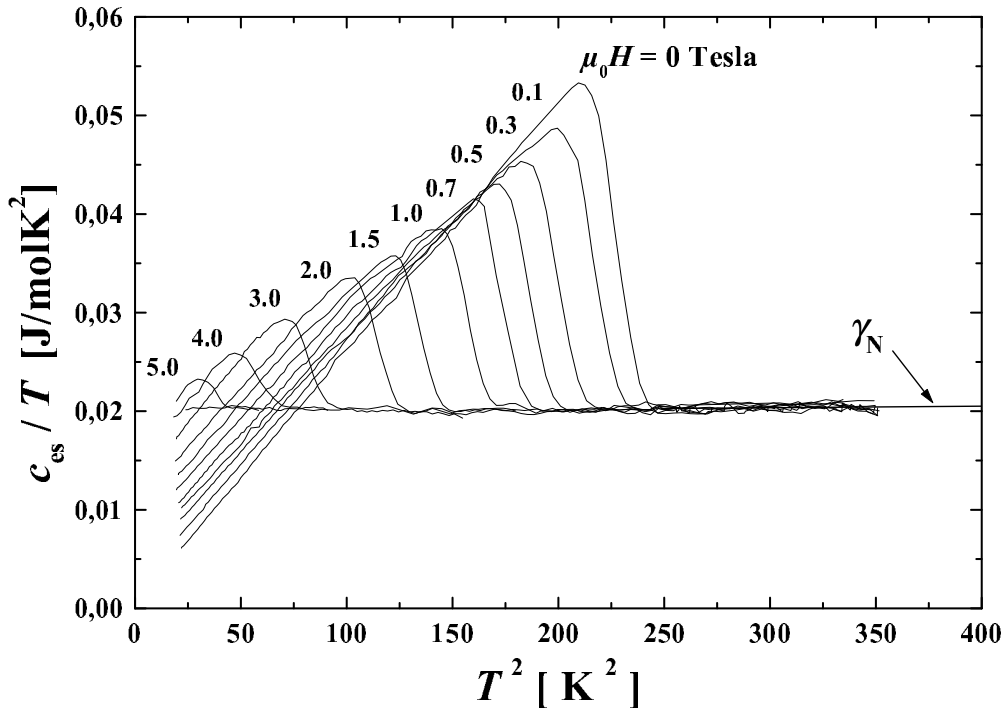


**Abbildung 5.7:** Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme  $c_{es}(T)$  von  $YNi_2B_2C$ , berechnet nach Gl. (5.2). Dabei sind die direkt aus den Meßdaten ( $\circ$ ) und die nach der Korrektur des nichtverschwindenden  $\gamma_0 \approx 1,5 \text{ mJ/molK}^2$  gewonnenen Ergebnisse ( $\bullet$ ) angegeben. Die ausgezogene Line stellt das exponentielle Verhalten nach Gl. (2.21) mit  $\Delta(0)/k_B T_c = 1,76$  dar. Die gestrichelte Linie ist eine  $T^3$ -Anpassung. Für  $T_c/T \geq 6$  wird durch die gepunktete Linie eine Anpassung entsprechend Gl. (2.21) mit  $\Delta(0)/k_B T_c = 0,5$  dargestellt.

zu machen, welchen Einfluß schon relativ kleine Werte für  $\gamma_0$  bei der Bestimmung des Elektronenbeitrags im supraleitenden Zustand haben. Die eingezeichnete gestrichelte Linie ist eine  $T^3$ -Anpassung, mit welcher der Temperaturverlauf von  $c_{es}(T)$  im gesamten untersuchten Bereich ( $1,5 \text{ K} \leq T \leq T_c$ ) beschrieben werden kann. Die ausgezogene Line stellt das exponentielle Verhalten nach Gl. (2.21) mit  $\Delta(0)/k_B T_c = 1,76$  dar, die auch hier deutlich von den Meßergebnissen abweicht. Durch die gepunktete Linie wird eine Anpassung entsprechend Gl. (2.21) mit  $\Delta(0)/k_B T_c = 0,5$  gezeigt. Dieses mögliche exponentielle Verhalten beschreibt die Ergebnisse bei tieferen Temperaturen ( $1,5 \text{ K} \leq T \leq 2,6 \text{ K}$ ) gut. Möglicherweise existiert damit doch eine Energielücke, die aber im Vergleich zum BCS-Wert ( $\Delta(0)/k_B T_c = 1,76$ ) klein ist. Allerdings weicht die  $T^3$ -Kurve in diesem Temperaturbereich nur unwesentlich von der exponentiellen Funktion ab und die Existenz dieser kleinen Energielücke kann nur vermutet werden. Untersuchungen von Mikrowelleneigenschaften ergaben für die Energielücke  $\Delta(0) = 0,45 k_B T_c$  beobachtet [124], was in guter Übereinstimmung mit dem vorgestellten Ergebnis ist.

Für  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  wurde sogar über eine beobachtete Energielücke der Supraleitung von  $\Delta(0) = 2,0 \, k_B T_c$  berichtet. Dieses Ergebnis wurde aus der exponentiell von  $T$  abhängenden elektronischen spezifischen Wärme allerdings bei höheren Temperaturen ( $2,7 \, \text{K} \leq T \leq 4,1 \, \text{K}$ ) abgeleitet [125].

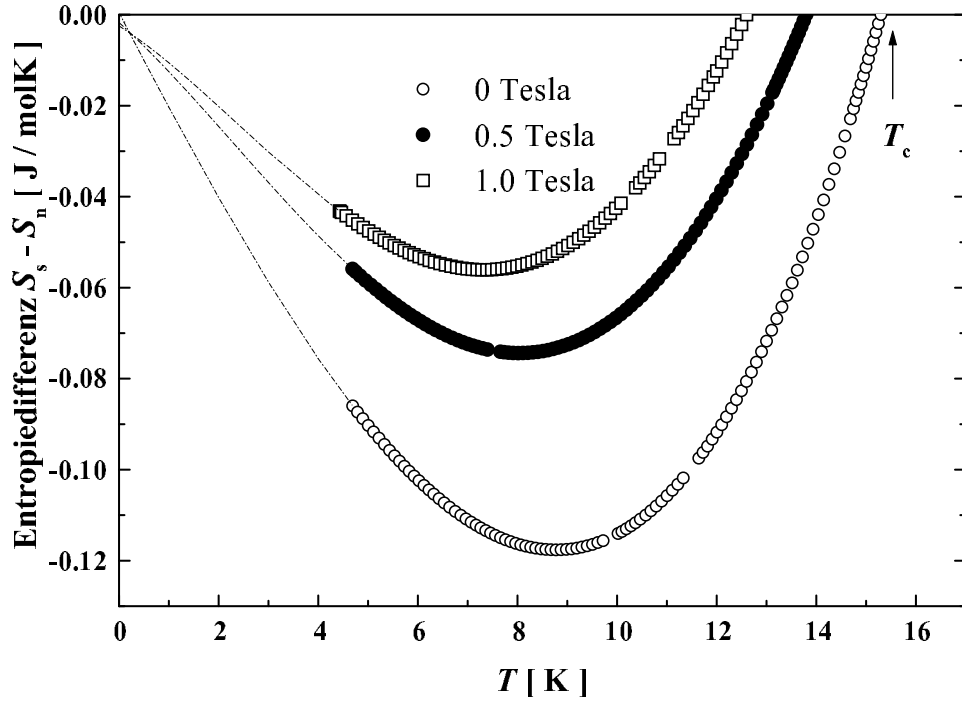
Das Auftreten dieser exponentiellen Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen ist ein Anzeichen dafür, daß es sich bei den Borkarbid-supraleitern doch eher um konventionelle  $s$ -Wellen-Supraleiter handelt als um Supraleiter mit  $d$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters, allerdings mit starker Anisotropie der Fermifläche und der Energielücke.



**Abbildung 5.8:** Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme  $c_{es}(T)$  von  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , berechnet nach Gl. (5.3) in Magnetfeldern  $\mu_0 H \leq 5 \, \text{T}$ . Der normalleitende Beitrag  $\gamma_N T$  entspricht in dieser Darstellung dem konstanten Wert.

Im Mischzustand ( $H < H_{c2}$ ) ist der Elektronenbeitrag zu  $T^3$  proportional. Dieser  $T^3$ -Beitrag, der neben dem linearen Term des Flußlinienbeitrages auftritt, äußert sich in Abb. 5.8 im linearen Verhalten unterhalb der jeweiligen Übergangstemperatur im Feld in der  $c_{es}(T, H)/T$ -über- $T^2$ -Darstellung. In dieser Abbildung ist der Elektronenbeitrag der  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe ( $x = 1$ ) in Magnetfeldern  $\mu_0 H \leq 5 \, \text{T}$  als Beispiel für alle Proben dieser Serie dargestellt, wie er unter Verwendung von Gl. (5.2) in der verallgemeinerten Form

$$c_{es}(T, H) = c_p(T, H) - c_p(T, 8 \, \text{Tesla}) + \gamma_N \cdot T \quad (5.3)$$



**Abbildung 5.9:** Entropiedifferenzen im Nullfeld, bei 0,5 und 1 Tesla für  $YNi_2B_2C$ . Die gestrichelten Linien stellen extrapolierte Daten dar, wie sie sich ergeben, wenn das Verhalten oberhalb von 4,2 K nach tieferen Temperaturen so fortgesetzt wird, daß  $\lim_{T \rightarrow 0} (c_s(T, H) - c_n(T, 8 \text{ T})) / T = \gamma(H)$  ergibt. Diese Daten wurden unter Verwendung von Gl. (2.15) aus den Differenzen der spezifischen Wärmen im sl- und nl-Zustand berechnet. Sowohl für  $T \rightarrow 0$  als auch für  $T \rightarrow T_c(H)$  verschwindet  $S_s - S_n$  wegen der Entropieerhaltung.

bestimmt wurde. In dieser Darstellung ist der Term der normalleitenden Elektronen durch die Konstante  $\gamma_N$  charakterisiert. Unterhalb des Übergangs verlaufen die feldabhängigen Kurven annähernd parallel, so daß der  $T^3$ -Beitrag als nahezu feldunabhängig betrachtet werden kann. Charakteristisch ist auch, daß die Übergangsbreite mit wachsendem Feld größer wird, besonders bei den höheren Feldern (4 und 5 Tesla) .

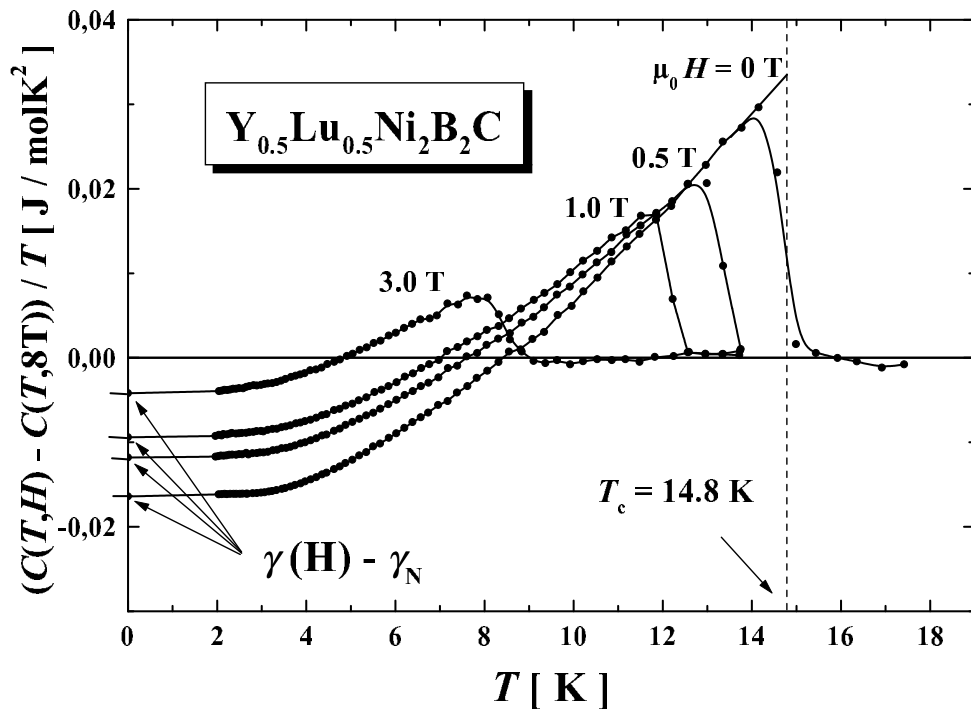
Die Ergebnisse bzgl.  $\gamma(H)$  wurden getestet, indem die Erhaltung der Entropie geprüft wurde. Abb. 5.9 zeigt beispielhaft die Entropiedifferenzen im Nullfeld und in zwei kleinen Feldern (0,5 und 1,0 T) für die Probe mit  $x = 1$ . Die dargestellten Entropiedifferenzen wurden durch Integration der Differenzen der spezifischen Wärmen im sl- und nl-Zustand  $c_s - c_n$  entsprechend Gl. (2.15) ermittelt. Die gestrichelten Linien stellen das extrapolierte Verhalten bis  $T \rightarrow 0$  dar. Dabei wurde für die verwendeten Differenzen der spezifischen Wärmen

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_s(T, H) - c_n(T, 8 \text{ T})}{T} = \gamma(H) \quad (5.4)$$

angesetzt. Da die Entropiedifferenzen den thermodynamisch geforderten Verlauf zeigen ( $T \rightarrow 0$  :



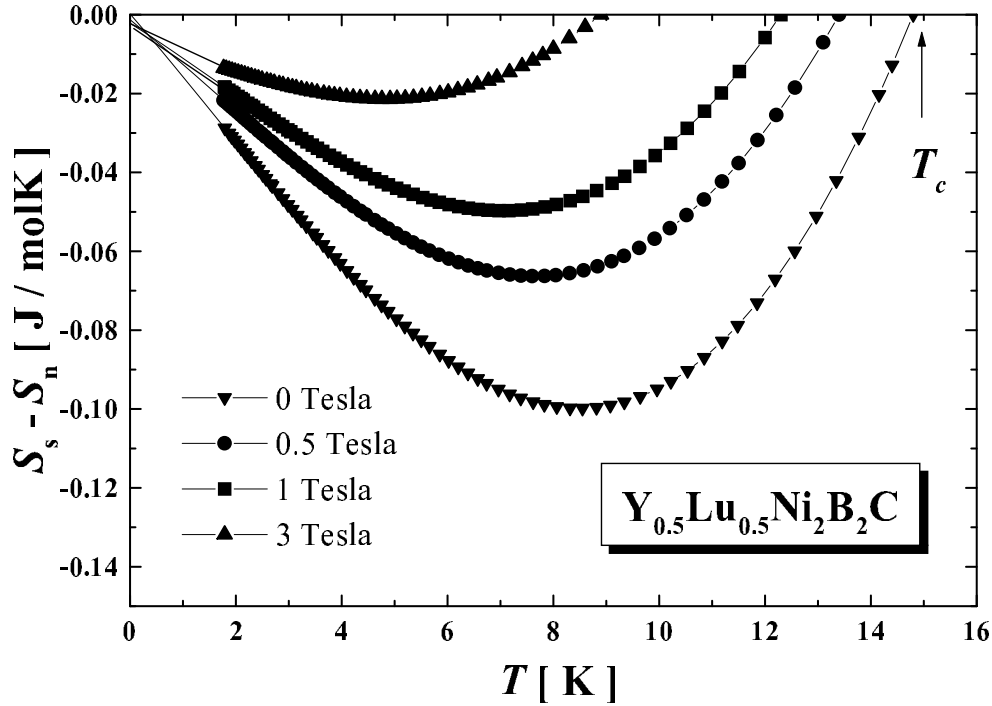
$S_s - S_n = 0$ ), kann gefolgert werden, daß die Entropieerhaltung auch im Feld gewährleistet ist und die angesetzten Extrapolationen, die von Daten oberhalb von 4,2 K ausgehen, demzufolge richtige Werte für  $\gamma(H)$  liefern. Die angesetzten Differenzen in der spezifischen Wärme sind für die Probe  $x = 0,5$  in kleinen Feldern ( $\mu_0 H \leq 3$  T) in Abb. 5.10 als Beispiel angegeben, da diese Probe zum Vergleich im IFW Dresden bis hinunter zu 2 K gemessen wurde. Mit den Pfeilen sind dabei die  $\gamma(H)$ -Werte gezeigt, die auch aus der  $c/T$ -über- $T^2$ -Extrapolation bestimmt wurden. Die dargestellten Daten wurden auch nach Gl. (2.15) integriert. Das Ergebnis dieser Integration ist in Abb. 5.11 gezeigt. Die Entropie ist auch in kleinen Feldern bis 3 Tesla erhalten.



**Abbildung 5.10:** Differenzen der spezifischen Wärme zwischen *sl*- und *nl*-Zustand bei  $Y_{0.5}Lu_{0.5}Ni_2B_2C$ . Die Daten im *nl* Zustand  $c_n(T,8T)$  wurden mit einem Polynom angepaßt und von den Daten im *sl*-Zustand subtrahiert. Die Pfeile markieren die  $\gamma(H)$ -Werte, die sich aus der jeweiligen  $c/T$ -über- $T^2$ -Extrapolation ergeben.

## 5.2 Das obere kritische Magnetfeld

Das obere kritische Magnetfeld  $H_{c2}(T)$  trennt im Phasendiagramm den Bereich des supraleitenden Mischzustands (Shubnikovphase) vom normalleitenden Bereich. Wie in Kap. 2.2.1 bereits erwähnt, wird bei den Borkarbid-supraleitern eine ungewöhnliche positive Krümmung von  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  beobachtet. Die Proben dieser  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie zeigen auch ein der-

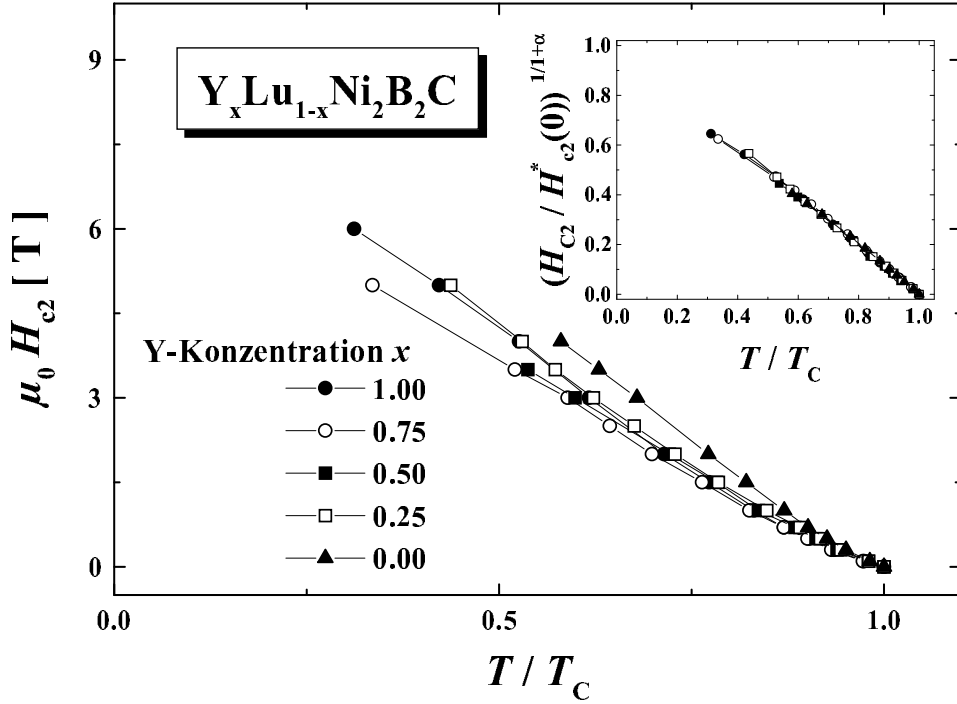


**Abbildung 5.11:** Entropiedifferenzen im Nullfeld und bei 0,5; 1 sowie 3 Tesla für  $Y_{0.5}Lu_{0.5}Ni_2B_2C$ . Die gestrichelten Linien stellen extrapolierte Daten dar, wie sie sich ergeben, wenn das Verhalten oberhalb von 2K nach tieferen Temperaturen so fortgesetzt wird, daß  $\lim_{T \rightarrow 0} c_s - c_n(T,H)/T = \gamma(H)$  ergibt. Diese Daten wurden unter Verwendung von Gl. (2.15) aus den Differenzen der spezifischen Wärmen im sl- und nl-Zustand berechnet. Sowohl für  $T \rightarrow 0$  als auch für  $T \rightarrow T_c$  verschwindet  $S_s - S_n$  wegen der Entropieerhaltung.

artiges Verhalten. Die Stärke der Krümmung kann durch den Parameter  $\alpha$  des in Kap. 2.2.1 eingeführten empirischen Zusammenhangs (Gl. (2.20)) quantifiziert werden. Der Parameter  $\alpha$  und damit die Krümmung werden durch die Seltenerd-Substitutionen deutlich reduziert. Bei der vorliegenden Serie werden Werte von  $\alpha = 0,16$  bis  $0,27$  beobachtet. Die größten Krümmungen treten bei den unsubstituierten Proben ( $x = 0$  und  $x = 1$ ) mit  $\alpha = 0,26$  bzw.  $0,27$  auf. Die kleinste Krümmung wird bei der  $x = 0,5$ -Probe mit  $\alpha = 0,16$  beobachtet. Wie Abb. 5.12 zeigt, beschreibt Gl. (2.20) die Temperaturabhängigkeit von  $H_{c2}(T)$  im Bereich  $0,3T_c \leq T \leq T_c$ . In Abb. 5.14<sup>1</sup> ist das obere kritische Feld einer früher hergestellten  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Probenserie dargestellt, wie es aus Messungen der Suszeptibilität bestimmt wurde [32].

Die Werte für  $H_{c2}(T)$ , die im Rahmen dieser Arbeit aus dem Ansatz der Supraleitung (Sprung in der spezifischen Wärme  $c_p(T)$ ) gewonnen wurden, stimmen mit denen aus der Suzeptibilität überein. Die Daten von Freudenberger *et al.* [32] konnten ebenfalls mit dem Zusammenhang

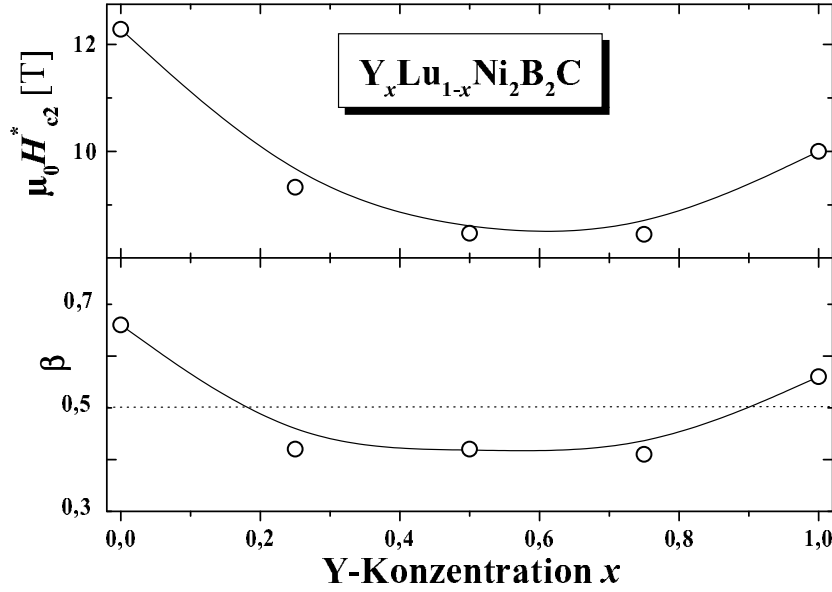
<sup>1</sup>Die hier dargestellten Daten entstammen einer Arbeit von Freudenberger *et al.* [32].



**Abbildung 5.12:** Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds von  $Y_x Lu_{1-x} Ni_2 B_2 C$ . Die innere Abbildung zeigt das mit dem Parameter  $\alpha$  normierte Verhalten.

entsprechend Gl. (2.20) im Bereich  $0,3 T_c \leq T \leq 0,95 T_c$  angepaßt werden. Die Sättigung von  $H_{c2}(T)$  kommt deutlicher zum Ausdruck, da Werte bei etwas tieferen Temperaturen vorliegen ( $T \geq 0,1 T_c$ ).

Ein weiterer charakteristischer Parameter von  $H_{c2}(T)$  ist der Tieftemperaturgrenzwert  $H_{c2}(0)$  für  $T \rightarrow 0$ . Dieser ist experimentell nicht zugänglich, weshalb für dessen Bestimmung das Verhalten bei höheren Temperaturen zu  $T \rightarrow 0$  extrapoliert werden muß. Durch das Auftreten dieser ungewöhnlichen positiven Krümmung in der Nähe von  $T_c$  kann bei diesen Supraleitern  $H_{c2}(0)$  nicht aus dem Anstieg bei  $T_c$  ( $H'_{c2}(T_c)$ ) mit Gl. (2.18) bzw. Gl. (2.19) bestimmt werden. Bei tiefen Temperaturen sättigt  $H_{c2}(T)$ . Diese Sättigung wird aber durch die verwendete Anpassung mit Hilfe von Gl. (2.20) nicht berücksichtigt. In Abb. 5.12 ist die Sättigung von  $H_{c2}(T)$  noch nicht zu sehen, da hier die Temperaturen nicht hinreichend tief sind. Der in Gl. (2.20) eingeführte Anpassungsparameter  $H_{c2}^*$  ist mit  $H_{c2}(0)$  streng korreliert.  $H_{c2}^*$  stellt den extrapolierten Wert entsprechend Gl. (2.20) dar und wird als oberer Grenzwert für  $H_{c2}(0)$  betrachtet. Es besteht auch eine eindeutige Korrelation zwischen der Krümmung ( $\alpha$ ) in der Nähe von  $T_c$  und  $H_{c2}(0)$  bzw.  $H_{c2}^*$ . Die Proben mit stark ausgeprägter Krümmung weisen große Werte  $H_{c2}^*$  auf. Bei den substituierten Proben hingegen ist  $H_{c2}^*$  im Vergleich zu den Randproben deutlich kleiner. Ebenso verhält sich auch die positive Krümmung. Eine weitere Besonderheit für diesen



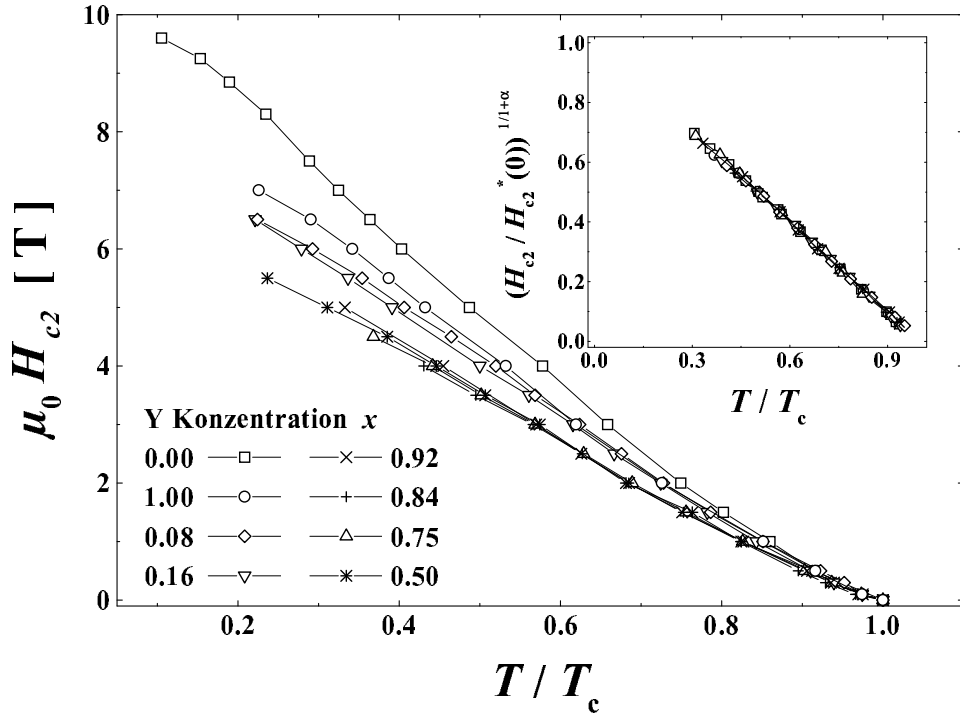
**Abbildung 5.13:** Stöchiometrieabhängigkeiten des Tieftemperturgrenzwertes für das obere kritische Magnetfeld  $H_{c2}^*$  (entsprechend Gl. (2.20)) und des Krümmungsparameters  $\beta$  der Magnetfeldabhängigkeit von  $\gamma(H)$  (entsprechend Gl. (2.28)) bei der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie. Nach [30].

*quasiclean-limit*-Bereich ist ein Zusammenhang zwischen  $H_{c2}^*$  und dem Krümmungsparameter  $\beta$  von  $\gamma(H)$ , welcher in Abb. 5.13 dargestellt ist. Durch die Unordnung wird  $\beta$  in ähnlicher Weise reduziert wie  $H_{c2}^*$ . Die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei den Borkarbid-Supraleitern liegt im Bereich  $l \approx 100$  nm. Aus dem oberen kritischen Feld lassen sich die Kohärenzlängen  $\xi$  mittels der Beziehung  $\mu_0 H_{c2}(0) = \Phi_0/2\pi\xi^2$  (Gl. (2.17)) ermitteln, die bei  $\xi \approx 10$  nm liegen (siehe Tab. 5.2). Daraus resultierend kann man die unsubstituierten Borkarbide als Supraleiter im *clean limit* einordnen.

Für *clean-limit*-Supraleiter ist die positive Krümmung in  $H_{c2}(T)$  nahe  $T_c$  typisch, bei Supraleitern im *dirty limit* hingegen weist  $H_{c2}(T)$  diese Eigenschaft nicht auf. Wird in einem *clean-limit*-Supraleiter Unordnung erzeugt, nimmt neben der Krümmung auch  $H_{c2}(0)$  ab. Im Gegensatz dazu führt Unordnung bei *dirty-limit*-Supraleitern zur Erhöhung von  $H_{c2}(0)$ .

Die durch Seltenerd-Substitutionen im kristallographischen Aufbau hervorgerufene Unordnung ist relativ schwach. Das obere kritische Feld bei  $T \rightarrow 0$  wird abgesenkt ebenso wie die Krümmung nahe  $T_c$ . Aber selbst bei den Proben mit mittlerem  $x$  verschwindet die Krümmung nicht, so daß diese Proben noch nicht in den *dirty-limit*-Bereich einzuordnen sind. Da sich die Unordnung bereits bemerkbar macht, kann vom *quasiclean limit* gesprochen werden.

Abb. 5.15 gibt einen Überblick über die thermodynamischen und supraleitenden Eigenschaften



**Abbildung 5.14:** Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds einer früher hergestellten  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie [32], aus Suszeptibilitätsmessungen bestimmt. Die innere Abbildung zeigt das mit dem Parameter  $\alpha$  gemäß Gl. (2.20) normierte Verhalten.

der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie in Abhängigkeit der Y-Konzentration  $x$ . Die kritische Temperatur der Supraleitung zeigt ein deutliches Minimum, was die Ergebnisse einer früher untersuchten Serie reproduziert [126]. Die tiefste Sprungtemperatur  $T_c$  wurde bei  $x = 0,75$  festgestellt. Der eingezeichneten parabolischen Funktion folgend, ist das Minimum in der Nähe von  $x = 0,6$  zu erwarten. Da die Gitterkonstanten linear zwischen den Grenzproben  $x = 0$  und  $1$  variieren [32, 126], müßte den Aussagen von Lai *et al.* zufolge ein Maximum in  $T_c(x)$  beobachtet werden [127]. Der Ni-Ni-Abstand sollte maßgeblich für Veränderungen in  $T_c$  verantwortlich sein. Der universellen Abhängigkeit  $T_c(d_{Ni-Ni})$  nach Lai *et al.* folgend, sollte zwischen Y und Lu ein Maximum auftreten (siehe Abb. 5.16). Das ist aber nicht der Fall. Deshalb wird gefolgert, daß die hervorgerufene Unordnung auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beeinflusst, was das Absenken von  $T_c$  bewirkt. Es konnte durch Freudenberger gezeigt werden, daß Unordnung für die Absenkung von  $T_c$  verantwortlich ist, indem eine Korrelation zu den Radien der Seltenerd-Ionen hergestellt wurde, sowohl für Lu- als auch Sc-Substitutionen [126].

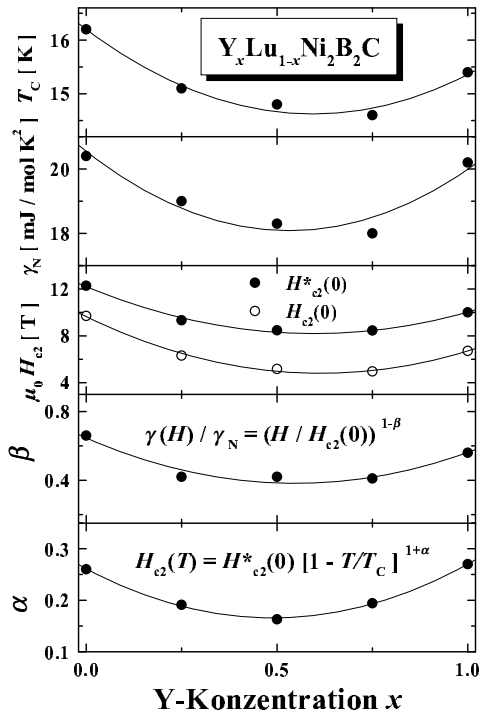
Die Sommerfeldkonstante hängt in ähnlicher Weise von  $x$  ab, das Minimum liegt etwa im selben Konzentrationsbereich  $x$  wie bei  $T_c$ . Das obere kritische Feld bei  $T \rightarrow 0$ ,  $H_{c2}(0)$ , durchläuft ebenfalls ein Minimum. Die Randproben sind eindeutig im *clean limit*.  $H_{c2}(0)$  ist bei den un-

$x$	$T_c$ [K]	$\mu_0 H_{c2}(0)$ [T]	$\mu_0 H_{c2}^*$ [T]	$\gamma_N$ [mJ/molK <sup>2</sup> ]	$\xi$ [Å]	$\xi^*$ [Å]
0,0	16,2	9,7	12,3	20,4	58	52
0,25	15,1	6,3	9,3	19,0	72	60
0,5	14,8	5,2	8,5	18,3	80	62
0,75	14,6	5,0	8,4	18,0	81	63
1,0	15,4	6,7	10,0	20,2	70	58

**Tabelle 5.2:** Supra- und normalleitende Eigenschaften der Proben der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie: Zusammensetzung  $x$ , Übergangstemperatur  $T_c$ , oberes kritisches Feld  $H_{c2}(0)$  gemäß Gl. (2.28) bzw.  $H_{c2}^*$  gemäß Gl. (2.20), Sommerfeldkonstante  $\gamma_N$  sowie Kohärenzlänge  $\xi$  und  $\xi^*$  gemäß Gl. (2.17) aus  $H_{c2}(0)$  bzw.  $H_{c2}^*$ .

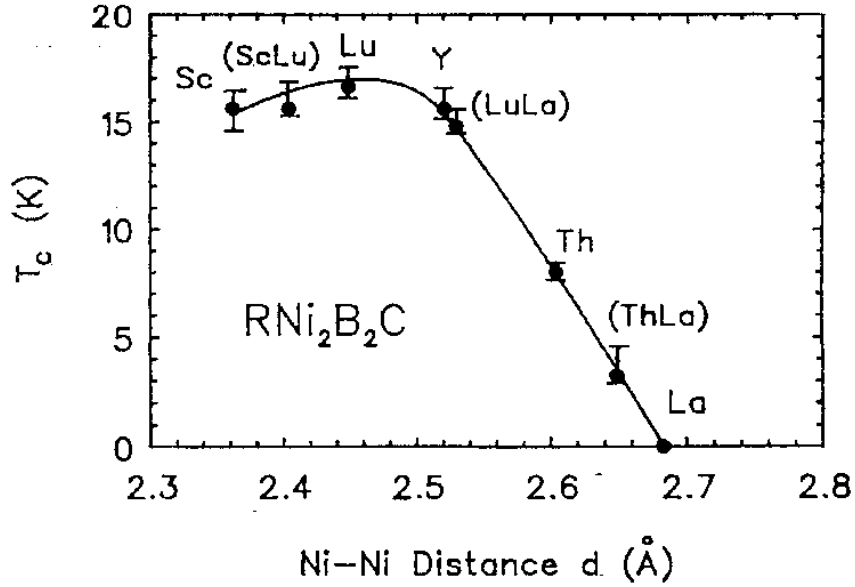
substituierten Proben am größten, ebenso wie die positive Krümmung in der Nähe von  $T_c$ , die in Abb. 5.15 durch den Krümmungsparameter  $\alpha$  repräsentiert wird. Die Proben mit mittlerer Y-Konzentration sind im sogenannten *quasiclean limit*, da die Krümmung von  $H_{c2}(T)$  nahe  $T_c$  zwar reduziert ist, aber nicht verschwindet.

Die Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Terms in  $c_p(T)$  im Mischzustand weist bei den Randproben die größte Abweichung vom linearen Verhalten auf. Mittlere Y-Konzentrationen führen zwar zur Absenkung der negativen Krümmung von  $\gamma(H)$ , sie verschwindet aber nicht. Eine verschwindende Krümmung ( $\beta = 0$ ) wäre ein Beweis für das Erreichen des *dirty limit*.



**Abbildung 5.15:**

Abhängigkeit der Übergangstemperatur ( $T_c$ ), der Sommerfeldkonstanten ( $\gamma_N$ ), des oberen kritischen Feldes ( $H_{c2}(0)$ ), des Krümmungsparameters von  $\gamma(H)$  ( $\beta$ ) entsprechend Gl. (2.28) sowie der Krümmung des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  ( $\alpha$ ) entsprechend Gl. (2.20) von der Y-Konzentration  $x$  bei der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie.

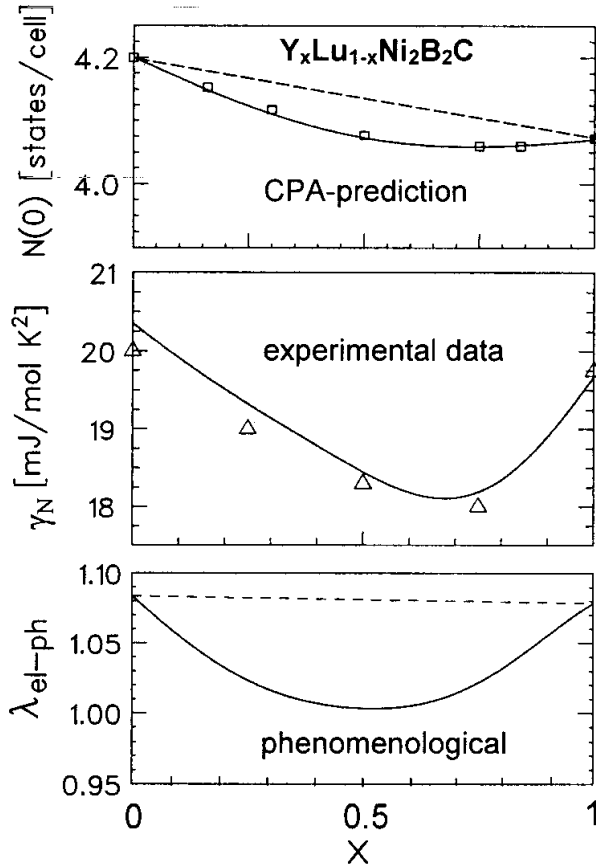


**Abbildung 5.16:** Variation der Übergangstemperatur  $T_c$  mit dem Ni-Ni-Abstand  $d_{\text{Ni-Ni}}$  bei nichtmagnetischen  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindungen ( $R=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$  und  $\text{Th}$ ). Der Ni-Ni-Abstand ist gegeben durch  $d_{\text{Ni-Ni}} = \sqrt{2}a/2$  mit der Gitterkonstanten  $a$ . Aus Ref. [127].

Wie erwähnt, muß der Einfluß der Unordnung auf den Seltenerd-Plätzen genauer untersucht werden. Während das Minimum in  $T_c$  auch mit lokalen Gitterverzerrungseffekten erklärt werden kann, muß für die Deutung des relativ starken Absinkens von  $\gamma_N$  angenommen werden, daß die Elektron-Phonon-Kopplung durch die Unordnung geschwächt wird.

In Abb. 5.17 sind die Stöchiometrieabhängigkeiten der Zustandsdichte an der Fermikante  $N(0)$ , der Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$  und der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten gezeigt. Die Zustandsdichte wurde von Rosner *et al.* aus Bandstrukturechnungen unter Verwendung der kohärenten Potentialnäherung (CPA<sup>2</sup>) bestimmt [80]. In der Stöchiometrieabhängigkeit zeigt  $N(0)$  ein leichtes „Durchhängen“ im Vergleich zur linearen Interpolation zwischen den Rändern  $x = 0$  und  $x = 1$ . Das Durchhängen wird durch den Vergleich mit der gestrichelten Linie deutlich. Man kann erwarten, daß auch  $\gamma_N$  in Abhängigkeit von  $x$  „durchhängt“. Die experimentell bestimmten Werte sind in der Mitte gezeigt. Das signifikant ausgeprägte Minimum in  $\gamma_N(x)$  kann allerdings nicht allein mit dem Verhalten von  $N(0)$  erklärt werden. Die maximale Abweichung von der linearen Interpolation beträgt bei  $N(0) \approx 1\%$ , während  $\gamma_N$  um bis zu 10 % abgesenkt ist. Ausgehend von Gl. (4.5), in der die Proportionalität von  $\gamma_N \propto N(0) (1 + \lambda_{el-ph})$  zum Ausdruck kommt, kann daher geschlußfolgert werden, daß auch die Kopplungskonstante  $\lambda_{el-ph}$  durch die hervorgerufene Unordnung auf den Seltenerd-Plätzen reduziert wird. Unter Zuhilfenahme von Gl. (4.5) wurde aus dem Vergleich der auf der Grundlage der CPA theoretisch berechneten

<sup>2</sup>engl.: *coherent potential approximation*


**Abbildung 5.17:**

Stöchiometrieabhängigkeit der Elektronenzustandsdichte an der Fermikante  $N(0)$ , der Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$  aus der spezifischen Wärme und der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten  $\lambda_{el-ph}$  phänomenologisch aus dem Vergleich von  $N(0)$  und  $\gamma_N$  bei  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ . Aus Ref. [30].

Zustandsdichten  $N(0)$  mit den experimentell im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werten für  $\gamma_N$  die Kopplungskonstanten  $\lambda_{el-ph}$  von Rosner *et al.* bestimmt [80]. Diese sind in Abhängigkeit von  $x$  im unteren Teil von Abb. 5.17 dargestellt. Auch die Kopplungskonstante  $\lambda_{el-ph}$  zeigt demzufolge ein deutliches Minimum bei mittleren Y-Konzentrationen ( $x \approx 0,5$ ) und verläuft nicht linear zwischen  $x = 0$  und 1 [80]. Die ermittelten Werte für  $\lambda_{el-ph}$  zwischen 1,0 und 1,1 sprechen für die Einordnung der Borkarbide als Supraleiter mit mittlerer Kopplungsstärke.



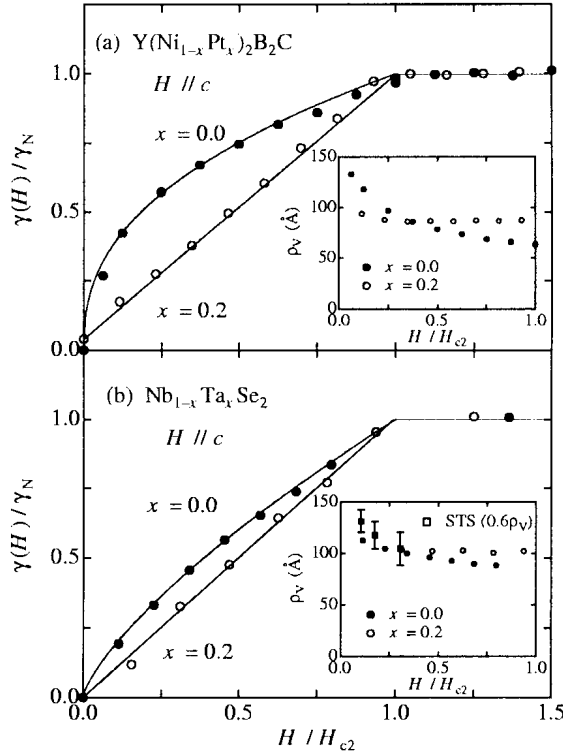
## Kapitel 6

# Isoelektronische Übergangsmetall-Substitutionen im System $\text{Y}(\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y)_2\text{B}_2\text{C}$

Die Supraleitung der Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbide wird hauptsächlich in den Übergangsmetall-Bor-Schichten hervorgerufen. Wie bereits erwähnt, wird der scharfe *Peak* in der Zustandsdichte an der Fermikante bei  $\varepsilon_F$  im wesentlichen von den Ni-3d-abgeleiteten Bändern verursacht. Den sich mit den Übergangsmetall-Bor-Schichten abwechselnden Seltenerd-Kohlenstoffschichten kommt die Rolle der Ladungsträgerlieferanten zu. Der Einfluß von Unordnung durch isoelektronische Substitutionen auf die Supraleitung sollte daher auf dem Übergangsmetall-Platz größer sein als auf dem Seltenerd-Platz. Deshalb war es von Interesse, systematische Untersuchungen zur Unordnung auf dem Übergangsmetall-Platz anzustellen, die im wesentlichen nur durch die unterschiedlichen Radien der zu substituierenden Ionen zustande kommt und nicht durch Veränderungen der elektronischen Struktur, wie beispielsweise durch Co- oder Cu-Substitutionen auf dem Ni-Platz. Untersuchungen von  $\text{Lu}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$  zeigten einen drastischen Abfall von  $T_c$  mit wachsendem Co-Gehalt [129]. Bei der Substitution von Ni durch Co oder Cu wird durch die unterschiedliche Zahl der Leitungselektronen die Fermienergie bezüglich des lokalen Maximums der elektronischen Zustandsdichte verschoben, was sich in der deutlichen Absenkung der Übergangstemperatur der Supraleitung  $T_c$  äußert [130].

Für die Auswahl einer  $\text{Y}(\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y)_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie zum detaillierten Studium von Unordnungseffekten war es auch ausschlaggebend, daß Nohara *et al.* [52] über einen Übergang vom *clean* zum *dirty limit* berichten, der durch Substitution von Ni durch 20% Pt erzeugt wurde. Diesen Schluß ziehen Nohara *et al.* aus dem Übergang vom  $\gamma(H) \propto \sqrt{H}$ -Verhalten zur linearen  $\gamma(H) \propto H$ -Abhängigkeit durch die Pt-Substitution und der dabei verschwindenden positiven Krümmung von  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$ . Ähnliches Verhalten wurde beobachtet, indem bei dem bekann-

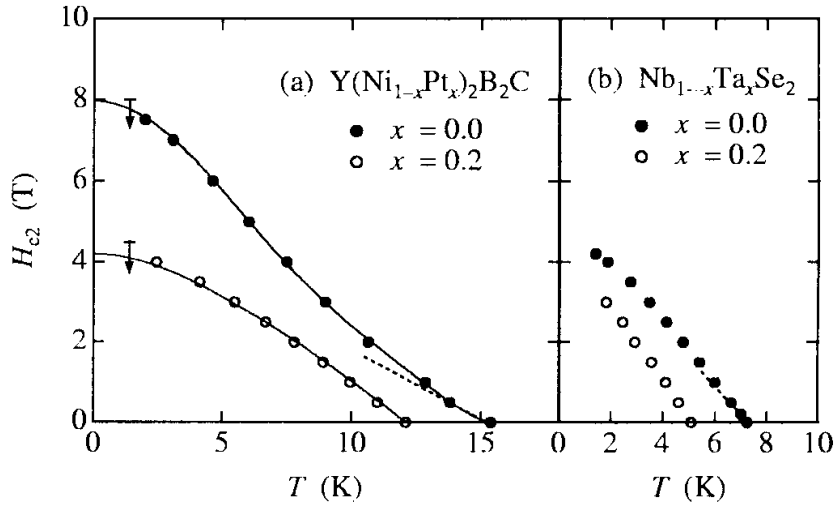
ten A15-Supraleiter  $NbSe_2$  das Nb teilweise durch Ta (20%) ersetzt wurde [52]. In Abb. 6.1 ist die Magnetfeldabhängigkeit des  $T$ -linearen Terms in der spezifischen Wärme für  $Y(Ni_{1-x}Pt_x)_2B_2C$  ( $x = 0,0$  und  $0,2$ ) und  $Nb_{1-x}Ta_xSe_2$ -Einkristalle ( $x = 0,0$  und  $0,2$ ) aus Ref. [52] dargestellt.



**Abbildung 6.1:**

Magnetfeldabhängigkeit von  $\gamma(H)$  für  $Y(Ni_{1-x}Pt_x)_2B_2C$  ( $x = 0,0$  und  $0,2$ ) (a) und  $Nb_{1-x}Ta_xSe_2$ -Einkristalle ( $x = 0,0$  und  $0,2$ ) (b). Das externe Magnetfeld  $H$  verlief jeweils parallel zur kristallographischen  $c$ -Achse. Die inneren Abbildungen zeigen die  $H$ -Abhängigkeiten der Radien der Flußschlauchkerne  $\rho_v$ . Diese wurden aus  $\gamma(H)$  mit Hilfe der Beziehung  $2\pi\rho_v(H)^2\gamma_N = \gamma(H)/(H/\Phi_0)$  bestimmt. In (b) sind Radien der Flußschlauchkerne  $\rho_v$  für  $NbSe_2$  angegeben, wie sie aus Punktkontaktspektroskopie-Untersuchungen (STS) bei  $T/T_c = 0,33$  bestimmt wurden [128]. Aus Ref. [52]

Nohara *et al.* stellten fest, daß neben der negativen Krümmung von  $\gamma(H)$  auch die positive Krümmung des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  durch die Pt-Substitution verschwindet und der Betrag des Anstiegs von  $H_{c2}(T)$  bei  $T_c$  größer wird (siehe Abb. 6.2). In Ref. [52] gehen Nohara *et al.* nicht mehr von  $d$ -Wellen-Supraleitung in unmagnetischen Borkarbid-Supraleitern aus wie noch im Jahr 1997 [7]. Die Abweichungen vom linearen  $\gamma(H)$ -Verhalten, deren Ursache zunächst im  $d$ -Wellen-Charakter der Supraleitung vermutet wurde, werden ebenso wie die positive Krümmung von  $H_{c2}(T)$  der *Vortex-Vortex*-Wechselwirkung zugeschrieben. Die unmagnetischen Borkarbide werden als Supraleiter mit anisotroper  $s$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters betrachtet. Die Wechselwirkung zwischen den Flußschläuchen führt zur Magnetfeldabhängigkeit der Radien  $\rho_v$  der Flußschläuche. Damit sollte auch die lokale Zustandsdichte im *Vortex* feldabhängig sein. Bei Punktkontaktspektroskopie-Untersuchungen (STS) konnte man bei  $NbSe_2$  durch direkte Messung der lokalen Zustandsdichte den Beweis für die Feldabhängigkeit der Flußschlauchradien  $\rho_v$  liefern [128]. Nohara *et al.* gehen davon aus, daß die Zustandsdichte im Flußschlauchkern – die lokale Zustandsdichte – vom externen Magnetfeld abhängt und nicht konstant ist. Das führt zur nicht linear von  $H$  abhängenden Gesamtzustandsdichte und damit zu Abweichungen vom  $H$ -linearen Verhalten des  $T$ -linearen



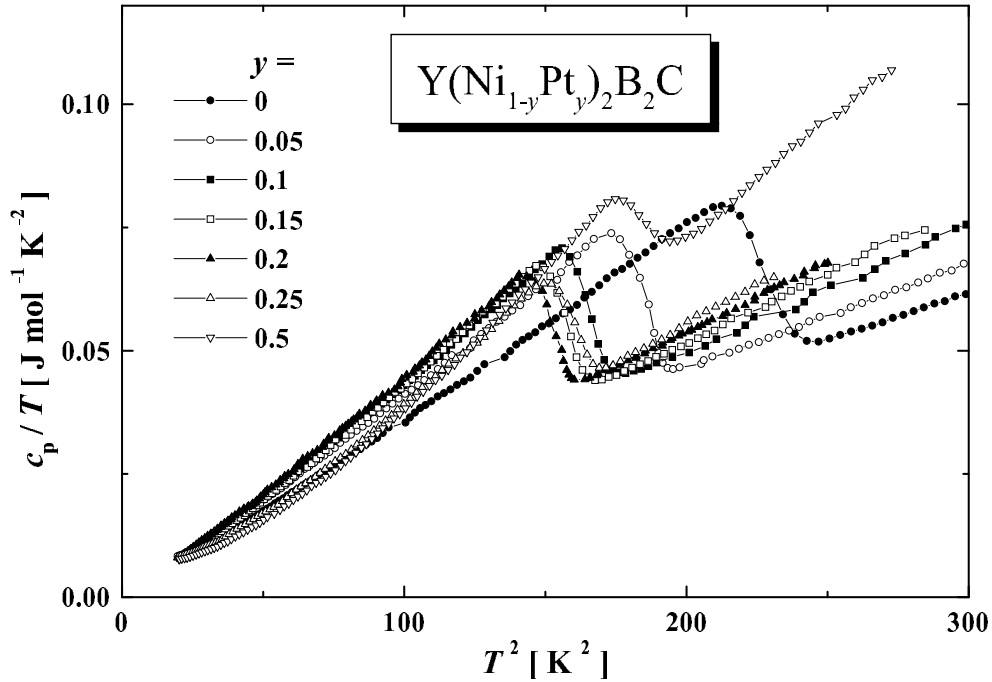
**Abbildung 6.2:** Oberes kritisches Feld  $H_{c2}(T)$  von  $Y(Ni_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ - ( $x = 0,0$  und  $0,2$ ) und  $Nb_{1-x}Ta_xSe_2$ -Einkristallen ( $x = 0,0$  und  $0,2$ ). Die positive Krümmung von  $H_{c2}(T)$  nahe  $T_c$  verschwindet bei 20% Ni-Substitution. Nach [52].

Beitrags zur spezifischen Wärme  $\gamma(H)$  bei *clean-limit*-Supraleitern.

Ziel der vorgestellten Arbeiten war es, zu untersuchen, ob durch partielle isoelektronische Substitutionen von Ni (3d-Element) durch Pt (5d-Element) ein systematischer Übergang vom *clean* zum *dirty limit* herbeigeführt werden kann, wie es z.B. im Falle der Co-Substitutionen bei  $Lu(Ni_{1-x}Co_x)_2B_2C$  beobachtet worden ist [129]. Deshalb wurden im IFW Dresden eine Serie von Proben  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$  mit  $y = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5$  und  $0,75$  hergestellt und Untersuchungen hinsichtlich der spezifischen Wärme und des oberen kritischen Feldes durchgeführt. Dabei waren auch diejenigen Zusammensetzungen vertreten, über die in der Literatur bereits berichtet worden war ( $y = 0$  und  $y = 0,2$ ).

## 6.1 Spezifische Wärmekapazität

Die Ergebnisse zur spezifischen Wärme im Nullfeld sind für die acht untersuchten Proben in Abb. 6.3 als  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung gezeigt. Vergleicht man diese Darstellung mit der entsprechenden der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2$ -Serie (Abb. 5.2), dann fällt auf, daß die Gesamtwärmekapazitäten (Elektronen- und Gitterbeitrag) im vorliegenden Fall unterhalb von  $T_c$ , besonders bei den Proben mit höheren Pt-Konzentrationen ( $y = 0,25$  und  $0,5$ ), nicht mehr der  $T^3$ -Abhängigkeit folgen. Dies sollte aber im wesentlichen dem Beitrag der Phononen und nicht dem des Elektronensystems zugeschrieben werden, was sich später noch zeigen wird.

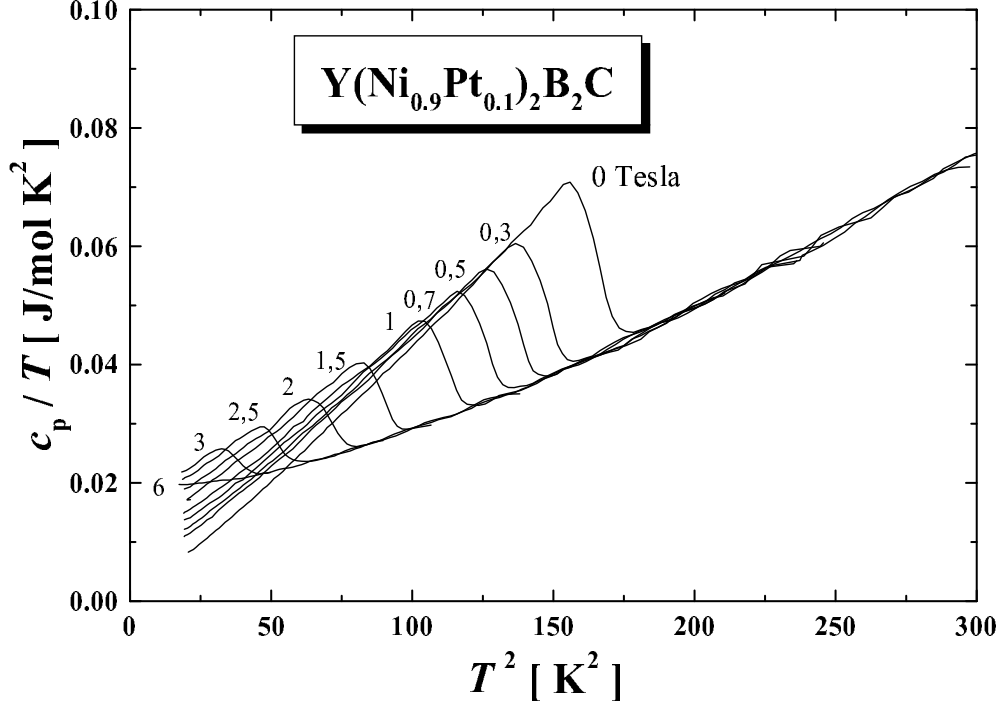


**Abbildung 6.3:** Spezifische Wärme von  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$  mit  $y = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25$  und  $0,5$  im Nullfeld in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung bei Temperaturen  $4,2\text{ K} \leq T \leq 20\text{ K}$ .

Die Abbildung 6.4 zeigt die spezifische Wärme der  $Y(Ni_{0,9}Pt_{0,1})_2B_2C$ -Probe ( $y = 0,1$ ) stellvertretend für alle Proben der  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ -Proben in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung in externen Magnetfeldern  $\mu_0 H \leq 6\text{ T}$ .

### 6.1.1 Spezifische Wärmekapazität im Mischzustand

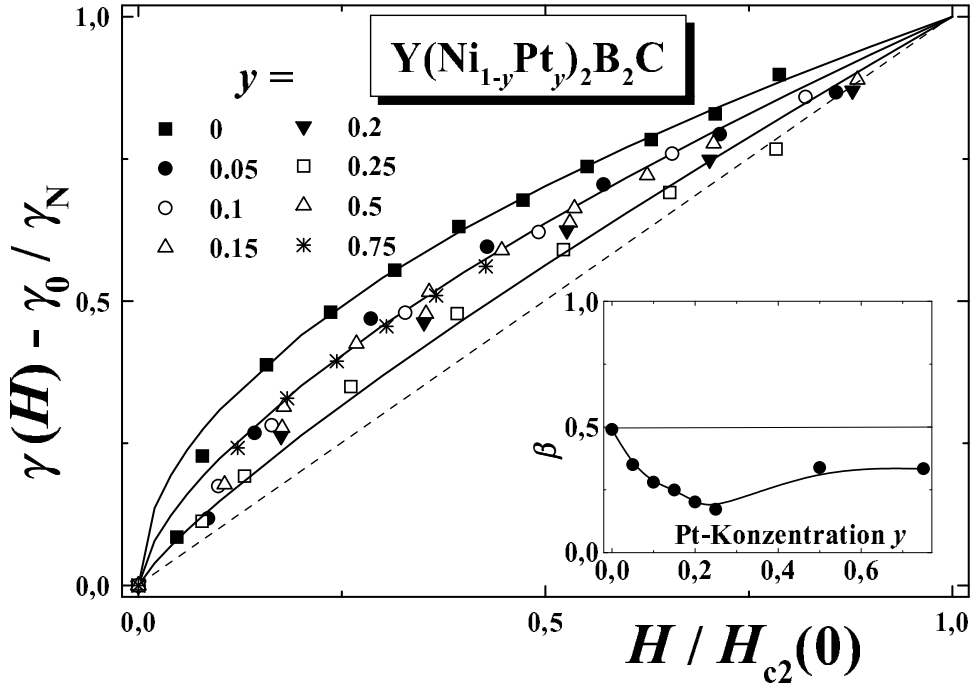
Die Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zu  $c_p$  zeigt auch hier bei allen Pt-Konzentrationen negativ gekrümmtes Verhalten und damit Abweichung von der Linearität in  $H$  (siehe Abb. 6.5). Die negative Krümmung ist am deutlichsten bei der Probe mit  $y = 0$  ausgeprägt. Der innere Graph von Abb. 6.5 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des Krümmungsparameters  $\beta(y)$ , der aus Anpassungen der experimentellen Daten  $\gamma(H)$  unter Verwendung von Gl. (2.28) bestimmt wurde. Ausgehend von den Ergebnissen aus Referenz [52] war eine solches Verhalten für  $\gamma(H)$  nicht zu erwarten. Während  $\gamma(H) \approx H^{0,49}$  für  $y = 0$  in sehr guter Übereinstimmung mit dem in Ref. [52] beobachteten  $\sqrt{H}$ -Verhalten ist, verschwindet die Krümmung und damit  $\beta$  bei der untersuchten  $y = 0,2$ -Probe nicht vollständig wie beim  $Y(Ni_{0,8}Pt_{0,2})_2B_2C$ -Einkristall [52], sondern es gilt:  $\beta(y = 0,2) = 0,21$ . Der Parameter  $\beta$  weist im Konzentrationsbereich um  $y \approx 0,2$  ein Minimum auf, wobei der kleinste Wert bei  $y = 0,25$  mit  $\beta = 0,17$  beobachtet wird. Die Diskrepanz zwischen den vorliegenden Ergebnissen und denen von Nohara *et al.* für  $y = 0,2$  kann



**Abbildung 6.4:** Spezifische Wärme von  $Y(Ni_{0.9}Pt_{0.1})_2B_2C$  ( $y = 0,1$ ) in Magnetfeldern  $\mu_0 H \leq 6$  T in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung bei Temperaturen  $4,2\text{ K} \leq T \leq 17\text{ K}$  als Beispiel für die  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ -Serie.

möglicherweise durch unterschiedliche Probenqualität hervorgerufen werden. Obwohl Nohara *et al.* eine einkristalline  $Y(Ni_{0.8}Pt_{0.2})_2B_2C$ -Probe untersucht haben, ist es denkbar, daß der Grad der Unordnung bei diesem Einkristall trotzdem größer ist als bei der polykristallinen Probe, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Die größere Unordnung beim  $Y(Ni_{0.8}Pt_{0.2})_2B_2C$ -Einkristall führt zu dem Verhalten, das für *dirty-limit*-Supraleiter typisch ist (keine Krümmungen in  $\gamma(H)$  und in  $H_{c2}(T)$  nahe  $T_c$ ).

Ähnlich zu den Ergebnissen im Falle der Seltenerd-Substitutionen weist  $\beta(y)$  ein Minimum auf. Allerdings liegt dieses bei deutlich geringeren Pt-Konzentrationen  $y \approx 0,2$  als im Fall  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$  bei  $x \approx 0,5$ . Bei Pt-Konzentrationen oberhalb von  $y \approx 0,25$  wird ein Wiederanstieg von  $\beta(y)$  beobachtet, der ebenso unerwartet ist wie die nicht vollständig verschwindende Krümmung in  $\gamma(H)$  bei  $y = 0,2$ . Pt-Konzentrationen von  $y \geq 0,2$  sollten dazu führen, daß der *dirty-limit*-Bereich erreicht ist und  $\gamma(H)$  linear verläuft, stattdessen steigt die negative Krümmung mit der Pt-Konzentration wieder an. Eine Übersicht der ermittelten Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$  und der Krümmungsparameter  $\beta$ , die durch eine Anpassung gemäß Gl. (2.28) bestimmt wurden, gibt Tabelle 6.1.



**Abbildung 6.5:** Magnetfeldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\gamma(H)$ , der durch die normalleitenden Elektronen in den Kernen der Flußschläuche hervorgerufen wird, von  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ , normiert mit den Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$ .  $H_{c2}(0)$  ist das Feld, bei dem  $\gamma(H)$  den Wert im normalleitenden Zustand  $\gamma_N$  erreicht. Die innere Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Krümmungsparameters  $\beta$  in Abhängigkeit von der Pt-Konzentration  $y$  entsprechend Gl. (2.28).

Der Mischzustand dieser Borkarbid-Supraleiter ist noch nicht vollständig aufgeklärt, wozu auch die beschriebene Magnetfeldabhängigkeit des linearen Beitrags zur Wärmekapazität gezählt werden kann.

Wie das Verhalten des oberen kritischen Feldes zeigt, wird durch die Pt-Beimengungen im Bereich  $y \geq 0,2$  ein Zustand erreicht, der Gemeinsamkeiten mit dem *dirty limit* aufweist, so daß die  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ -Proben mit  $y \geq 0,2$  als *quasidirty-limit*-Supraleiter eingeordnet werden können. Diese weisen eine geringe positive Krümmung von  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  auf. Neben der Anpassung mit Hilfe des empirischen Zusammenhangs gemäß Gl. (2.28) ( $\gamma \propto H^{1-\beta}$ ) kann das Verhalten von  $\gamma(H)$  aber auch im Rahmen eines möglichen  $d$ -Wellen-Bildes diskutiert werden. Die von Kübert und Hirschfeld [59] sowie von Barash [60] für den Grenzfall sehr starker Verunreinigungsstreuung unabhängig voneinander vorhergesagte  $H \ln H$ -Abhängigkeit für  $H \ll H_{c2}(0)$  entsprechend Gl. (2.29) führt z.B. bei der Probe mit  $y = 0,25$  bei kleinen Feldern auch zu einer befriedigenden Anpassung der Meßdaten (siehe Abb. 6.6). Dieser Grenzfall wird in der Literatur als *unitary limit* bezeichnet. Als Parameter wurden dazu in Gl. (2.29)  $\gamma_N =$

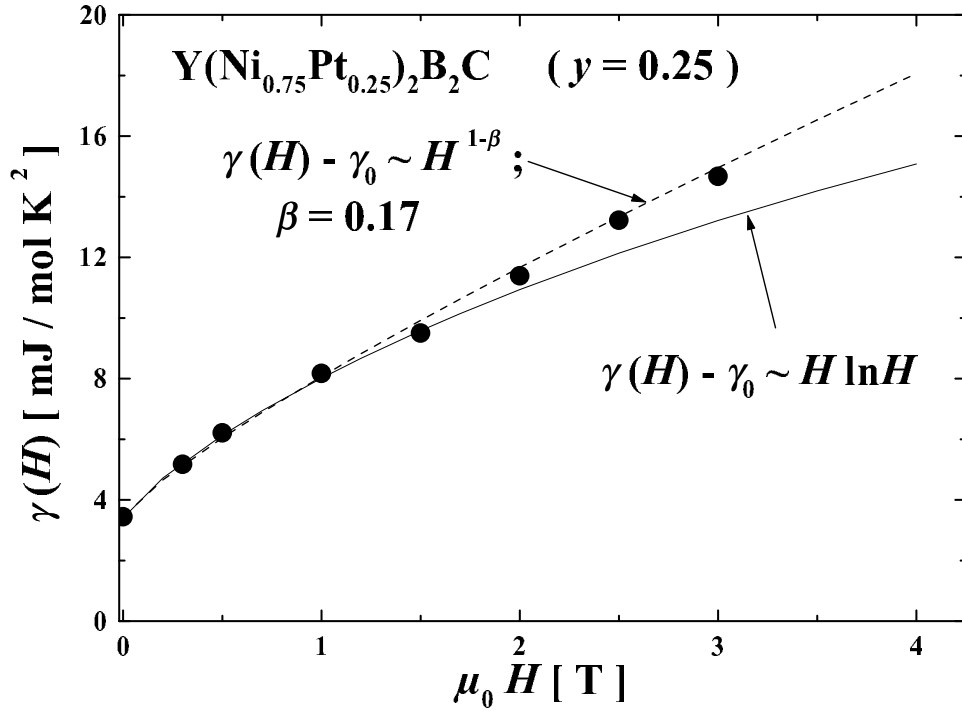
Pt-Konzentration $y$	$\gamma_N$ [mJ/molK <sup>2</sup> ]	$\beta$
0	20,4	0,49
0,05	20,2	0,35
0,1	18,4	0,25
0,15	16,4	0,25
0,2	16,2	0,21
0,25	16,9	0,17
0,5	15,3	0,34
0,75	15,0	0,33

**Tabelle 6.1:** Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$  und Krümmungsparameter  $\beta$  der  $H$ -Abhängigkeit von  $\gamma(H)$  der  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ -Serie gemäß Gl. (2.28).

16,9 mJ/molK<sup>2</sup> und  $\mu_0 H_{c2}(0) = 5,1$  T eingesetzt. Dieses  $d$ -Wellen-Szenario sagt für das Verhältnis  $\gamma(H=0)/\gamma_N = \gamma_{res}/\gamma_N$  einen endlichen Wert voraus (siehe Gl. 2.30). Aus den Anpassungsparametern entsprechend Gl. (2.29) ist damit  $\gamma_{res}/\gamma_N = 0,10$  bestimmt worden. Der direkt aus der spezifischen Wärme experimentell bestimmte Wert beträgt  $\gamma_0/\gamma_N = 0,20$ . Wie aus Abb. 6.6 hervorgeht, unterscheiden sich die  $H^{1-\beta}$ - und die  $H \ln H$ -Abhängigkeiten bei relativ kleinen Magnetfeldern ( $\leq 1,5$  T) nicht wesentlich voneinander. Das empirische  $\gamma(H) \propto H^{1-\beta}$ -Verhalten ist charakteristisch für Supraleiter mit anisotroper  $s$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters im *clean limit*. Die Magnetfeldabhängigkeit  $\gamma(H) \propto \sqrt{H}$  ( $\beta = 0,5$ ) wurde in diesem Zusammenhang aber auch für  $d$ -Wellen-Supraleiter hergeleitet [42],  $\gamma(H) \propto H \ln H$  hingegen wurde für  $d$ -Wellen-Supraleiter im *unitary limit* theoretisch vorhergesagt [59, 60]. Daraus kann gefolgert werden, daß sowohl bei  $s$ -Wellen-Supraleitern mit starker Anisotropie der Fermifläche im *clean limit* als auch bei  $d$ -Wellen-Supraleitern Abweichungen von der Linearität in  $\gamma(H)$  auftreten. Abweichungen vom linearen  $\gamma(H)$  allein genügen demzufolge nicht, um zu entscheiden, ob  $s$ - oder  $d$ -Wellen-Supraleitung vorliegt. Wie an diesem konkreten Beispiel der  $Y(Ni_{0,75}Pt_{0,25})_2B_2C$ -Probe gezeigt, ist der Unterschied zwischen diesen beiden  $H$ -Abhängigkeiten bei niedrigen Feldern relativ klein.

### 6.1.2 Elektronische spezifische Wärme im supraleitenden Zustand

Daß die Abweichungen der Gesamtwärmekapazitäten vom  $T^3$ -Gesetz dem Gitterbeitrag zuzuschreiben sind, wird in Abb. 6.7 deutlich. Hier sind jeweils die Beiträge der Elektronen im sl-Zustand in normierter Darstellung gezeigt. Diese Werte wurden unter Verwendung von Gl. (5.2) ( $c_{es}(T) = c_p(T, \text{sl-Zust.}) - c_p(T, \text{nl-Zust.}) + \gamma_N \cdot T$ ) analog zu denen der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie berechnet. Nach dem entsprechenden Abzug des Phononenbeitrags bleibt derjenige Anteil übrig, der vom Elektronensystem im sl-Zustand hervorgerufen wird, also  $c_{es}(T)$ . Durch die zum

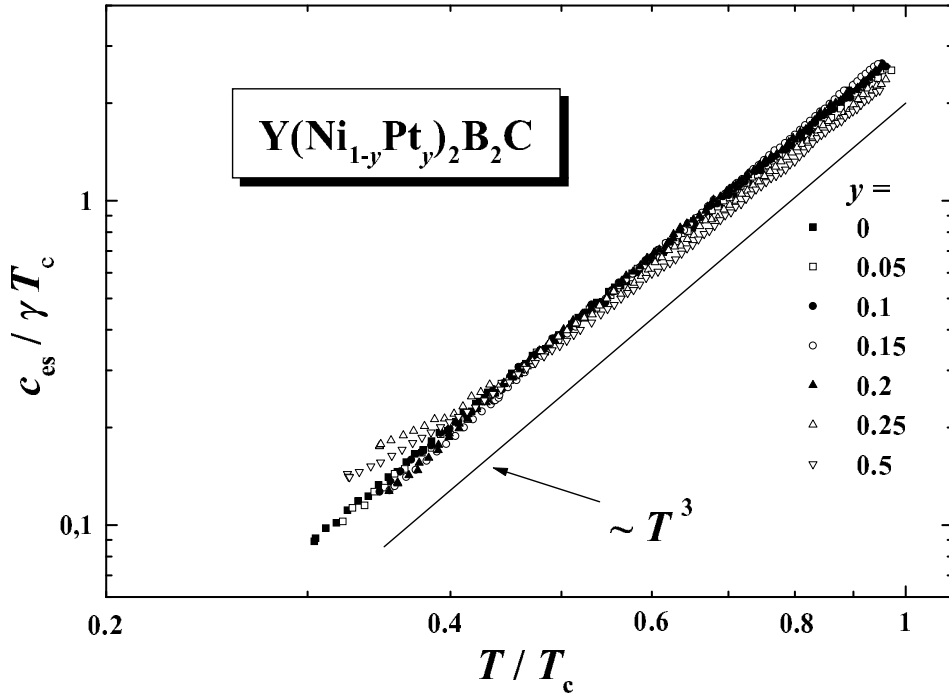


**Abbildung 6.6:** Magnetfeldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\gamma(H)$  von  $Y(Ni_{0,75}Pt_{0,25})_2B_2C$ , der durch die normalleitenden Elektronen in den Kernen der Flußschläuche hervorgerufen wird. Die gestrichelte Linie ist eine Anpassung gemäß Gl. (2.28). Die ausgezogene Linie entspricht einer Anpassung gemäß Gl. (2.29). Bei kleinen Feldern ( $\leq 1,5$  T) lassen sich die Daten sowohl mit der  $H \ln H$ -Abhängigkeit als auch mit der  $H^{1-\beta}$ -Abhängigkeit anpassen.

Vergleich eingezeichnete Linie wird in der doppeltlogarithmischen Darstellung die  $T^3$ -Abhängigkeit repräsentiert, welcher die Elektronenbeiträge aller untersuchten Proben oberhalb von  $0,4 T_c$  folgen. Exponentielle Temperaturabhängigkeit liegt auch hier nicht vor. Abweichungen vom  $T^3$ -Verhalten werden nur bei den Proben mit relativ großen Pt-Konzentrationen ( $y = 0,25$  und  $0,5$ ) unterhalb  $0,4 T_c$  beobachtet. Gerade bei diesen beiden Proben wurden aber große Werte für  $\gamma(H = 0)$  von  $3,4$  bzw.  $3,3$  mJ/molK<sup>2</sup> ermittelt. Diese können einerseits mit der Existenz normalleitender Ausscheidungen, andererseits aber auch im Rahmen des beschriebenen  $d$ -Wellen-Bildes erklärt werden.

Im wesentlichen sind die Beiträge der Elektronen zur Wärmekapazität aber zu  $T^3$  proportional. Dieses nichtexponentielle Verhalten des Elektronenbeitrags im sl-Zustand kommt deutlicher in der für Supraleiter typischen  $\log c_{es}(T)$ -über- $T_c/T$ -Darstellung zum Ausdruck (Abb. 6.8). In dieser Abbildung zeigt die gestrichelte Linie den exponentiellen BCS-Verlauf. Die Wärmekapazität kann dementsprechend auch im Falle der Übergangsmetall-substituierten Proben nicht im Rahmen der BCS-Theorie erklärt werden.

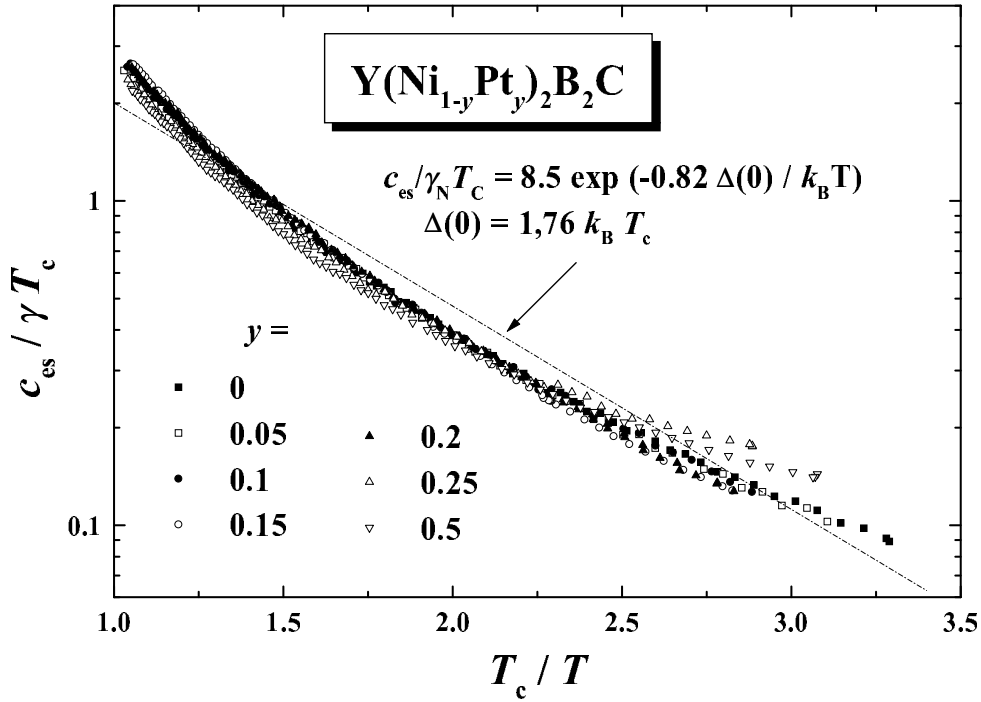




**Abbildung 6.7:** Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme  $c_{es}(T)$  von  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$  normiert mit  $\gamma_N T_c$ , berechnet nach Gl. (5.2). Die Linie repräsentiert das  $T^3$ -Verhalten.

## 6.2 Das obere kritische Magnetfeld

Die Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds  $H_{c2}(T)$  der untersuchten Proben ist in Abb. 6.9 dargestellt. Die positive Krümmung nahe  $T_c$  ist bei der unsubstituierten  $YNi_2B_2C$ -Probe ( $y = 0$ ) signifikant ausgeprägt. Die Krümmung wird durch den ermittelten Krümmungsparameter  $\alpha = 0,27$  entsprechend Gl. (2.20) widerspiegelt. Mit wachsendem Pt-Gehalt nimmt  $\alpha$  bis ca.  $y \approx 0,2$  drastisch ab. Diese Stöchiometrieabhängigkeit der positiven Krümmung von  $H_{c2}(T)$  wurde ausgehend von den Ergebnissen der Gruppe um Nohara [52] auch erwartet. Der Unterschied der hier untersuchten polykristallinen Proben zu den Einkristallen von Nohara *et al.* besteht aber darin, daß  $\alpha$  und damit die positive Krümmung nicht vollständig verschwinden wie für den  $Y(Ni_{0,8}Pt_{0,2})_2B_2C$ -Einkristall aus Ref. [52]. Bei größeren Pt-Konzentrationen ( $y > 0,2$ ) erreicht  $\alpha$  einen Sättigungswert, der größer als Null ist ( $\alpha \approx 0,06$ ) (siehe Abb. 6.10). Der Tieftemperaturwert  $H_{c2}(0)$ , der näherungsweise durch den Anpassungsparameter  $H_{c2}^*$  entsprechend Gl. (2.20) wiedergegeben werden kann, durchläuft ein Minimum bei  $y \approx 0,1$ . Bei geringen Pt-Konzentrationen fällt  $H_{c2}^*$  sehr stark mit  $y$  ab. Oberhalb von  $y \approx 0,1$  steigt  $H_{c2}^*$  wieder an. Betrachtet man die Pt-Beimengungen als eine Form von Verunreinigungen, die sich auch durch Streuraten  $\gamma_{imp}$  ausdrücken lassen und proportional zu  $y$  sein sollten, so



**Abbildung 6.8:** Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme  $c_{es}(T)$  von  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$  in einfach-logarithmischer Auftragung und normiert mit  $\gamma_N T_c$  in Abhängigkeit von  $T_c/T$ , berechnet nach Gl. (5.2). Die gestrichelte Linie stellt das exponentielle Verhalten dar, wie es im Rahmen des konventionellen Ein-Band-Bildes entsprechend der BCS-Theorie mit  $\Delta(0)/k_B T_c = 1,76$  nach Gl. (2.21) zu erwarten wäre.

deutet dieses Verhalten von  $H_{c2}(0)$  darauf hin, daß oberhalb  $y = 0,1$  der *quasidirty-limit*-Bereich erreicht ist. Mit dem Grad der Verunreinigung steigt  $H_{c2}(0)$  im *dirty limit* an, und die positive Krümmung in der Nähe von  $T_c$  verschwindet, wie es in Abschnitt 2.2.1 bereits erläutert wurde (siehe auch Abb. 2.4).

In Abb. 6.11 ist eine Übersicht der Stöchiometrieabhängigkeit der relevanten thermodynamischen und supraleitenden Eigenschaften der  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ -Serie angegeben. Die Sprungtemperatur  $T_c$  ist bei der reinen unsubstituierten Probe ( $y = 0$ ) am größten. Sie weist ein Minimum bei  $y = 0,2$  auf. Oberhalb  $y \approx 0,2$  steigt  $T_c$  entsprechend der Einordnung dieser Proben als *quasidirty-limit*-Supraleiter wieder an, die Erhöhung des Pt-Gehalts führt zur größeren Unordnung. Der Sommerfeldparameter verläuft monoton fallend zwischen den Proben mit den „Randkonzentrationen“ und sinkt von 20,2 mJ/molK<sup>2</sup> bei  $y = 0$  auf 15,0 mJ/molK<sup>2</sup> bei  $y = 0,75$ . Der Tieftemperaturwert von  $H_{c2}(T)$  durchläuft im Bereich  $y \approx 0,1 \dots 0,2$  ein Minimum und steigt oberhalb dieses Wertes wieder an. Wie schon beschrieben, verschwindet die Krümmung von  $H_{c2}(T)$  aber nicht ganz ( $\alpha > 0$ ).

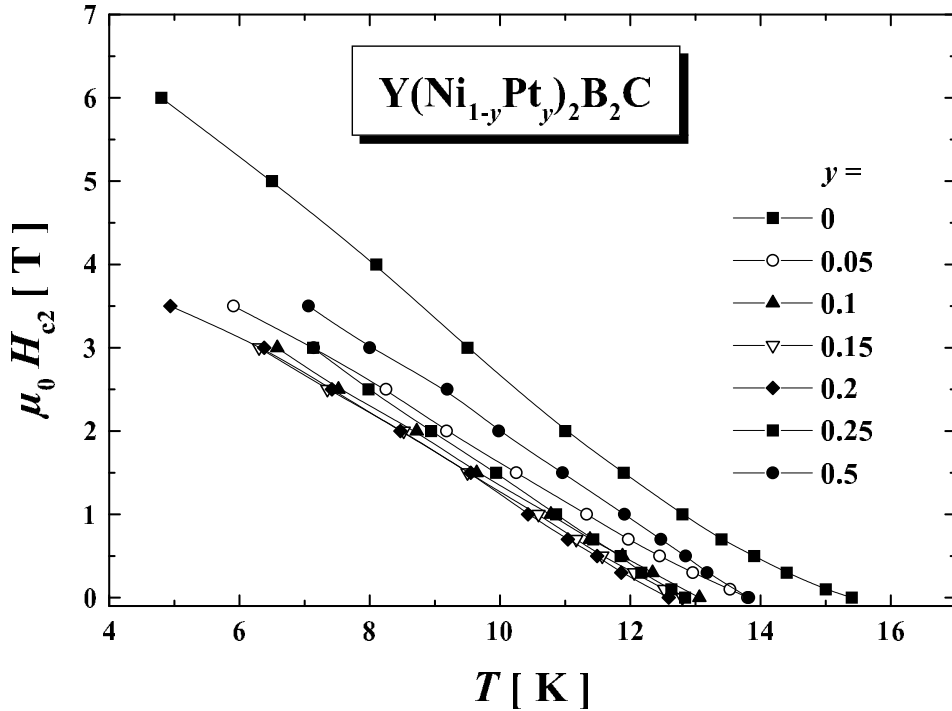
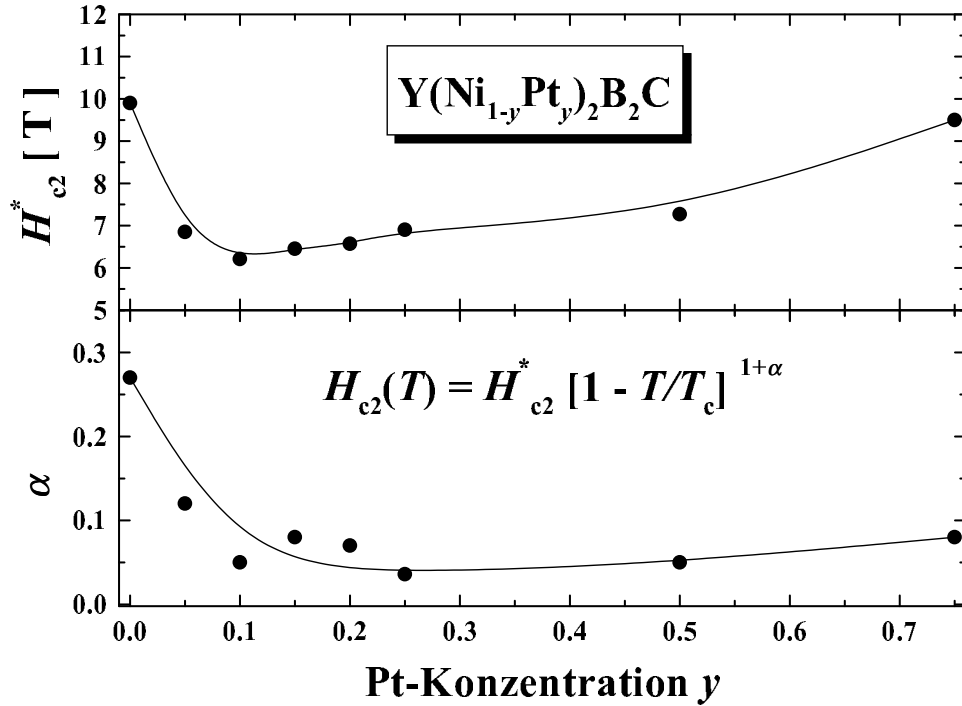


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds von  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ .

Zu den Ergebnissen von Nohara *et al.* besteht der Unterschied, daß sich  $\gamma(H)$  bei  $y = 0,2$  nicht linear verhält, sondern immer noch eine negative Krümmung mit  $\beta = 0,25$  aufweist. Wenn die Veränderung von  $H_{c2}(T)$  mit dem Erreichen des *quasidirty limits* erklärt werden kann, müßte  $\gamma(H)$  dann bei  $y > 0,25$  linear von  $H$  abhängen bzw. sich dem linearen Verhalten nähern. Das Gegenteil ist aber der Fall. Bei größerem Pt-Gehalt nehmen die Abweichungen von der Linearität wieder zu. Während die Diskrepanz zu Noharas Einkristall im Sinne unterschiedlicher Probenqualität diskutiert werden kann, ist der Wiederanstieg von  $\beta$  bei  $y > 0,25$  ein überraschendes Ergebnis. Dieses unerwartete und bislang ungeklärte Verhalten bringt die Komplexität der Zusammenhänge im Mischzustand dieser Typ-II-Supraleiter zum Ausdruck.

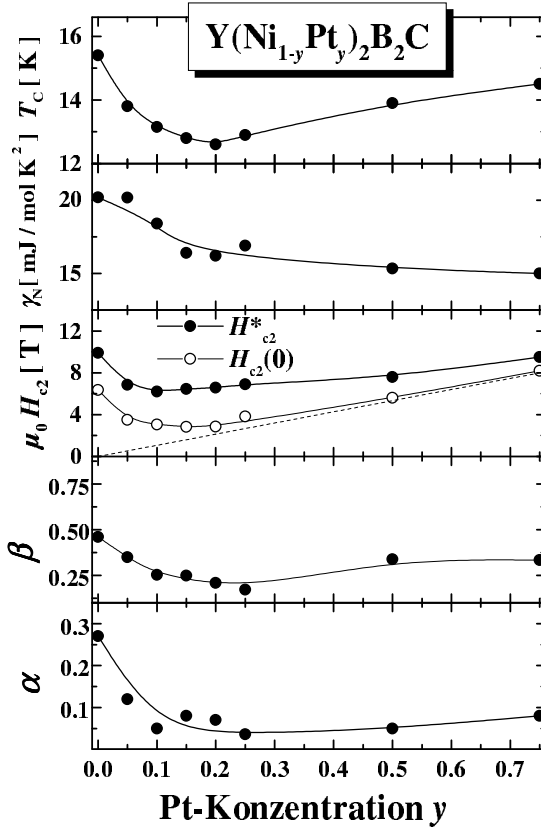
Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Einfluß von Unordnung auf den Übergangsmetallplätzen auf die supraleitenden Eigenschaften dieser unmagnetischen Borkarbide eindeutig größer ist als bei Substitutionen auf dem Seltenerdplatz. Während selbst die gemischten Proben im Falle der Seltenerd-Substitutionen als *quasiclean-limit*-Supraleiter eingeordnet werden können, wird durch Unordnung im Netzwerk des Übergangsmetalls ein Übergang in den *quasidirty-limit*-Bereich hervorgerufen, wie vor allem die Veränderung der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(T)$  zeigt. Abweichungen von der Linearität in  $\gamma(H)$  treten bei allen untersuchten Proben auf. Möglicherweise ist der Grad der Unordnung der untersuchten polykristallinen Proben geringer als der entsprechender einkristalliner Pendanten. Die Linearität



**Abbildung 6.10:** Parameter des oberen kritischen Magnetfelds von  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$  gemäß Gl. (2.20).  $H_{c2}^*$  kann als oberer Grenzwert für  $H_{c2}(0)$  betrachtet werden. Der Parameter  $\alpha$  ist ein Maß für die positive Krümmung von  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$ .

$\gamma \propto H$ , wie für *dirty-limit*-Supraleiter erwartet, wird nicht erreicht. Die negative Krümmung von  $\gamma(H)$  nimmt mit dem Grad der Unordnung wieder zu.

Bei mittleren Pt-Konzentrationen wurden relativ große Werte für  $\gamma_0 = \gamma(H = 0)$  ermittelt. Es ist möglich, diesen nichtverschwindenden  $T$ -linearen Term der spezifischen Wärme im Nullfeld ebenso wie das Verhalten von  $\gamma(H)$  überhaupt im Rahmen einer  $d$ -Wellen-Theorie im *unitary limit* zu diskutieren [59], wenngleich viele andere Untersuchungen darauf hindeuten, daß anisotrope  $s$ -Wellen-Supraleitung bei den Borkarbidn vorliegt. Die aus dieser Theorie abgeleitete  $\gamma(H) \propto H \ln H$ -Abhängigkeit (Gl. (2.29)) weicht bei kleinen Feldern nicht signifikant vom verallgemeinerten „unordnungsempfindlichen“ und empirischen  $H^{1-\beta}$ -Zusammenhang (Gl. (2.28)) ab. Betrachtet man die Ergebnisse der spezifischen Wärme allein, speziell diejenigen bzgl.  $\gamma(H)$ , kann man die  $d$ -Wellen-Supraleitung in diesen Borkarbidn-Supraleitern nicht völlig ausschließen. Neuere Untersuchungen der thermischen Leitfähigkeit von  $LuNi_2B_2C$  bei Temperaturen oberhalb von 70 mK sprechen auch für eine mögliche unkonventionelle Supraleitung in diesen Verbindungen [131]. In Tabelle 6.2 sind die normalleitenden und supraleitenden Eigenschaften der Proben dieser Serie zusammengestellt.

**Abbildung 6.11:**

Abhängigkeit der Übergangstemperatur ( $T_c$ ), der Sommerfeldkonstanten ( $\gamma_N$ ), des oberen kritischen Feldes ( $H_{c2}(0)$ ), des Krümmungsparameters von  $\gamma(H)$  ( $\beta$ ) entsprechend Gl. (2.28) sowie der Krümmung des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  ( $\alpha$ ) entsprechend Gl. (2.20) von der Pt-Konzentration  $y$  bei der  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ -Serie.

$y$	$T_c$ [K]	$\mu_0 H_{c2}(0)$ [T]	$\mu_0 H_{c2}^*(0)$ [T]	$\gamma_N$ [mJ/molK <sup>2</sup> ]	$\xi$ [Å]	$\xi^*$ [Å]
0,0	15,4	6,7	10,0	20,2	70	57
0,05	13,8	3,7	6,9	20,2	94	69
0,10	13,2	3,9	6,2	18,4	92	73
0,15	12,8	3,1	6,5	16,4	103	71
0,20	12,6	3,3	6,6	16,2	100	71
0,25	12,9	3,8	6,9	16,9	93	69
0,50	13,9	5,8	7,6	15,3	75	66
0,75	14,5	8,5	9,5	15,0	62	59

**Tabelle 6.2:** Supra- und normalleitende Eigenschaften der Proben der  $Y(Ni_{1-y}Pt_y)_2B_2C$ -Serie: Zusammensetzung  $y$ , Übergangstemperatur  $T_c$ , oberes kritisches Feld  $H_{c2}(0)$  gemäß Gl. (2.28) bzw.  $H_{c2}^*(0)$  gemäß Gl. (2.20), Sommerfeldkonstante  $\gamma_N$  sowie Kohärenzlänge  $\xi$  und  $\xi^*$  gemäß Gl. (2.17) aus  $H_{c2}(0)$  bzw.  $H_{c2}^*(0)$ .

## Kapitel 7

# Anomalien in der spezifischen Wärme bei sehr tiefen Temperaturen

Bei sehr tiefen Temperaturen ( $T < 1$  K) werden bei allen Proben, die in diesem Temperaturbereich untersucht wurden, Anomalien in der spezifischen Wärme beobachtet. Dabei ist ein deutlicher Anstieg in  $c_p(T)$  mit sinkender Temperatur im Nullfeld festzustellen.

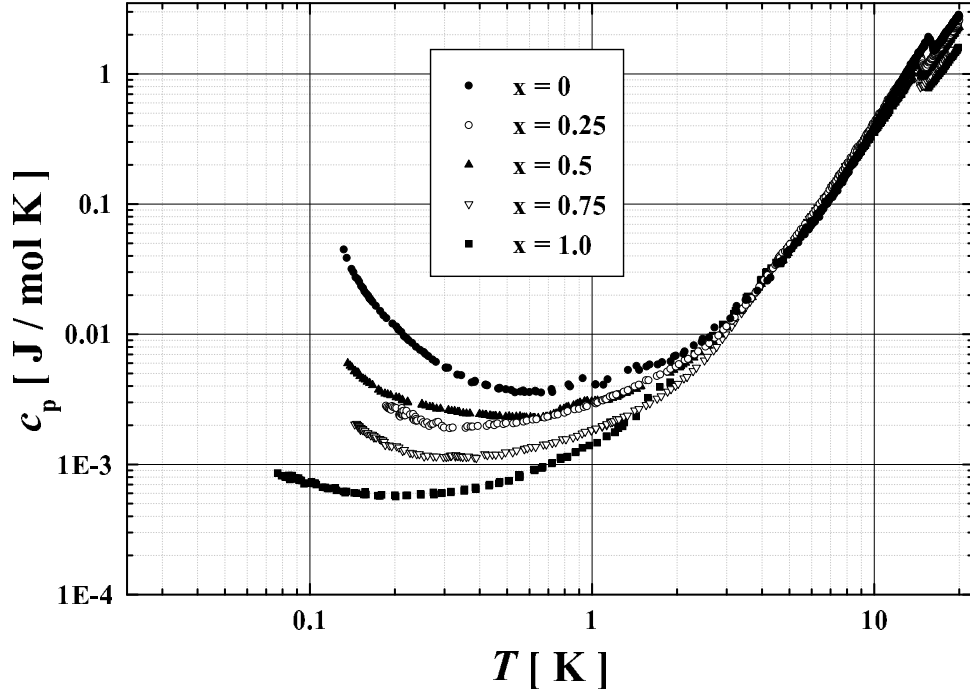
### 7.1 Die Serie $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

Abb. 7.1 zeigt diesen Anstieg bei den 5 Proben der  $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie. Die Wärmekapazität ist im Bereich  $0,02 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$  für  $H = 0$  dargestellt. Die Daten wurden mittels eines 2-Niveau-Schottky-Beitrags (siehe Gl. 2.57) angepaßt. Da das zu erwartende Maximum bei deutlich tieferen Temperaturen liegen muß, genügt es, die Daten mit einem  $T^{-2}$ -Hochtemperaturausläufer (Gl. (2.58)) anzupassen.

Eine Schottky-Anomalie mit zwei niederenergetischen Niveaus ist dafür allerdings die einfachste Annahme. Ursache dieses Anstiegs können auch Systeme mit mehreren Energieniveaus sein.

Die Komplexität dieses Gebiets und die möglichen Schwierigkeiten bei der Separation von Beiträgen paramagnetischer Zentren zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen zeigt eine Arbeit von Fisher *et al.* am Beispiel des Hochtemperatursupraleiters YBCO [45]. In dieser Veröffentlichung wird ein mit den hier vorliegenden Ergebnissen vergleichbarer Tieftemperaturanstieg der Wärmekapazität im Nullfeld unterhalb von 2 K festgestellt. Dieser Anstieg bei tiefen Temperaturen wird den magnetischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Momenten zugeschrieben. Der Beitrag der magnetischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Momente konnte angepaßt werden, indem eine „Gauß-verteilte“ und damit verbreiterte Schottky-Anomalie zur Anpassung herangezogen wurde und die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration als zusätzlicher offener Parameter einging. Da für die Borkarbid-Substanzen aber nur Nullfeld-Daten vorliegen, kann eine derartige Analyse im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Für den einzigen freien Parameter, die Energieaufspaltung  $\Delta$ , wurden bei Anpassungen mittels Gl. (2.57) und mit Gl. (2.58) übereinstimmende Ergebnisse erzielt, die in Tab. 7.1 zusammengestellt sind.

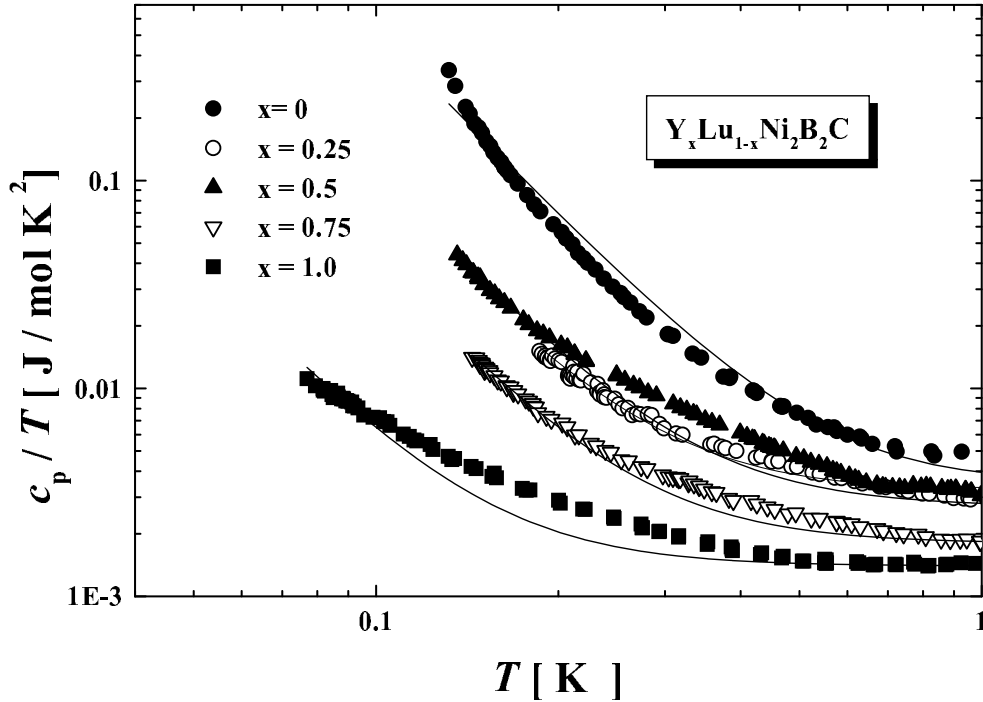


**Abbildung 7.1:** Spezifische Wärme der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie im gesamten Temperaturbereich  $0,02\text{ K} \leq T \leq 20\text{ K}$ . Der deutliche Anstieg bei  $T < 1\text{ K}$  kann mit Hilfe einer Tieftemperatur-Schottky-Anomalie angepaßt werden.

Die in Abb. 7.2 eingezeichneten Linien stellen das Ergebnis der Anpassungsprozedur dar. Zusätzlich zum Schottky-Beitrag wurde ein  $T^3$ - und ein lineares Glied verwendet. Der Beitrag dieser Tieftemperaturanomalie zeigt eine deutliche Korrelation zum Lu-Gehalt in den Proben. Er steigt mit dem Lu-Gehalt der Proben. Es ist bekannt, daß die Seltenen Erden sehr schwierig in sehr hoher Reinheit zu gewinnen sind. Oft sind geringe Beimengungen anderer Seltener Erden in den kommerziell erhältlichen Pulvern enthalten. Daraus kann gefolgert werden, daß magnetische Seltenerd-Verunreinigungen (Seltenerd-Elemente mit magnetischem Moment) in Form paramagnetischer Zentren im Kristall im wesentlichen als Ursachen für die beobachteten Anomalien in der spezifischen Wärme  $c_p(T)$  zu sehen sind. Derartige Tieftemperaturanomalien in  $c_p$  können aber auch durch Hyperfein-Terme  $c_{hyp}$  hervorgerufen werden. Die Hyperfein-Aufspaltung von Kernzuständen des Kupfers im Kristallfeld führt beispielsweise bei Hochtemperatursupraleitern zu einem Schottky-Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität im vergleichbaren Temperaturbereich [40, 45, 65], der aber auch von einem magnetischen Beitrag der  $Cu^{2+}$ -Momente überlagert

$x$	$\Delta_1/k_B$ (Gl. (2.57)) [mK]	$\Delta_2/k_B$ (Gl. (2.58)) [mK]
0,0	16,4	16,5
0,25	7,4	6,4
0,5	7,6	7,0
0,75	4,7	4,2
1,0	1,8	1,6

**Tabelle 7.1:** Werte der Tieftemperatur-Schottky-Aufspaltung  $\Delta$  bei der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie.  $\Delta_1$  folgt aus der Anpassung eines vollständigen Zwei-Niveau-Schottky-Terms (Gl. (2.57)) und  $\Delta_2$  aus der Anpassung eines  $T^{-2}$ -Hochtemperaturläufers (Gl. (2.58)).



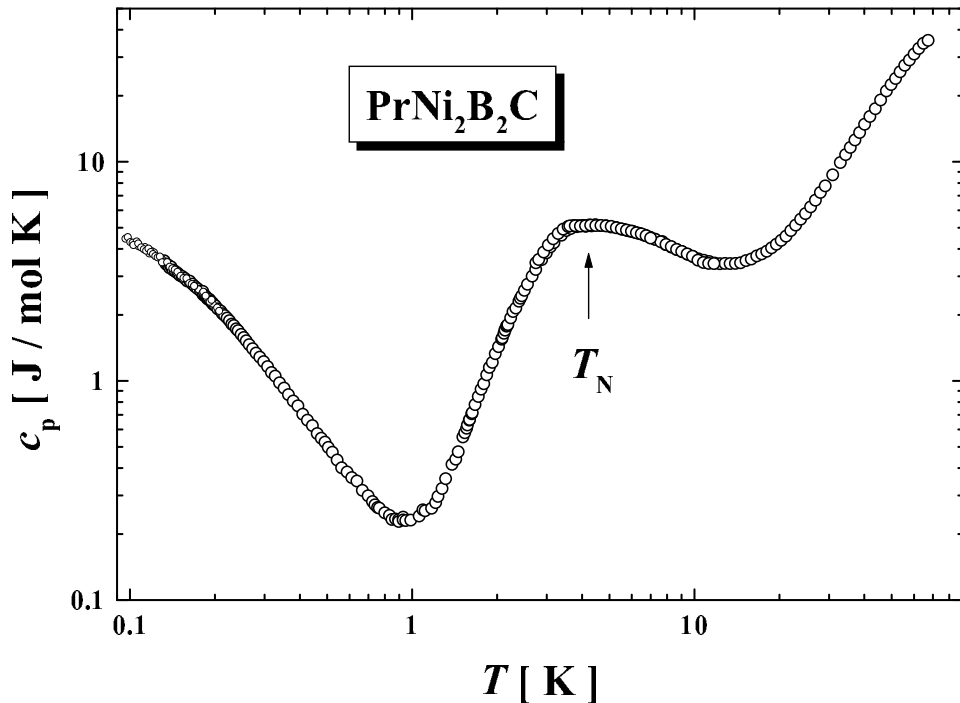
**Abbildung 7.2:** Spezifische Wärme der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie im Bereich  $0,04\text{ K} \leq T \leq 1\text{ K}$ . Für die eingezeichneten Anpassungen wurde zusätzlich zum Schottky-Term ein  $T^3$ - und ein lineares Glied verwendet.

wird. Das Auftreten dieser schwierig zu separierenden magnetischen Beiträge zur Wärmekapazität bei allen untersuchten Proben ist auch Grund dafür, daß die  $T$ -linearen Beiträge  $\gamma(H)$  von  $c_p$ -Daten oberhalb von 4 K abgeleitet wurden. Diese zusätzlichen Tieftemperatur-Beiträge sind bei  $T > 4\text{ K}$  nahezu vollständig abgeklungen, d.h. im Vergleich zum linearen Beitrag sind sie vernachlässigbar und können denselben daher nicht verfälschen.

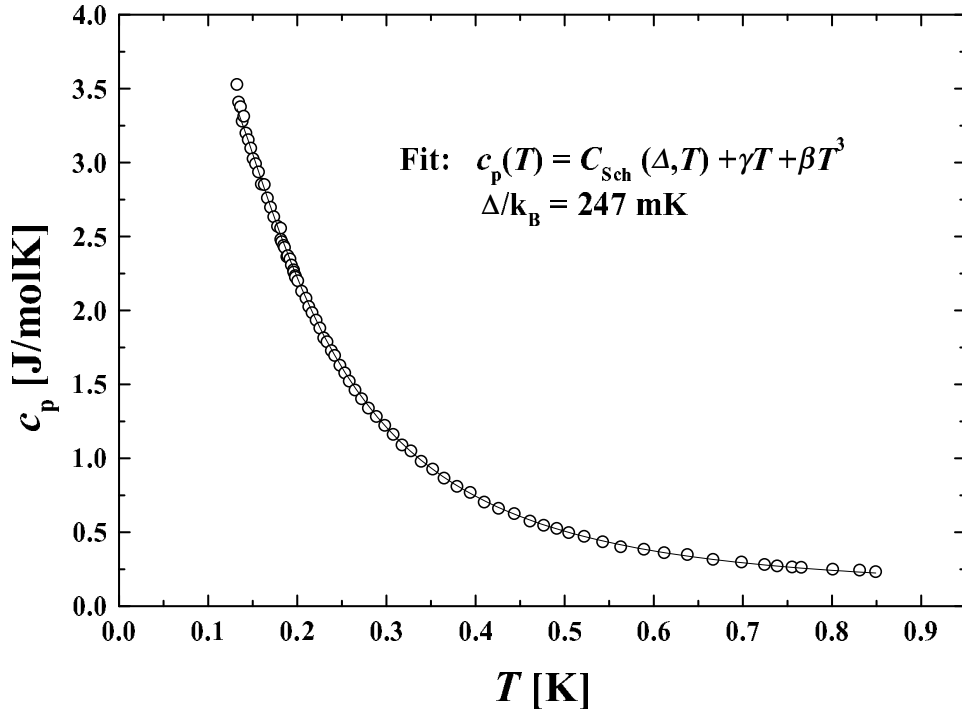


## 7.2 Die Verbindung $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Auch bei der Verbindung  $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$  steigt die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen wieder an. Dieses System ist deshalb von Interesse, da es in Verbindung mit Schwerem-Fermionen-Verhalten (*heavy fermion behaviour*) gebracht wird [132], ähnlich wie die Verbindung  $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . Ausgehend von der de-Gennes-Skalierung, der die 1221-Borkarbid-Verbindungen mit den magnetischen Seltenerd-Elementen Gd, Tb, Dy, Ho, Er und Tm folgen, wäre bei  $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$  für  $T_c \approx 12\text{ K}$  und  $T_N \approx 0,5\text{ K}$  zu erwarten [132]. Stattdessen wird bis zu Temperaturen von 50 mK weder ein supraleitender Übergang noch magnetische Ordnung beobachtet. Das Schwere-Fermionen-Verhalten äußert sich z.B. in einer relativ großen Sommerfeldkonstante ( $\gamma_N = 530\text{ mJ/molK}^2$  [5]) und wird der Hybridisierung der  $4f$ -Zustände des  $\text{Yb}^{3+}$  mit den Leitungselektronen zugeschrieben [133, 134]. Unterhalb der charakteristischen Kondo-Temperatur  $T_K \approx 10\text{ K}$  tritt die starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf. Der für die  $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung bei höheren Temperaturen ( $20\text{ K} \leq T \leq 30\text{ K}$ ) bestimmte relativ hohe Werte der Sommerfeldkonstanten von  $\gamma_N = 250\text{ mJ/molK}^2$  gab Anlaß zur Annahme, daß es sich bei diesem Pr-System auch um ein solches Verhalten handelt.



**Abbildung 7.3:** Spezifische Wärme von  $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$  im Bereich  $0,1\text{ K} \leq T \leq 70\text{ K}$ . Bei  $T \approx 4,3\text{ K}$  tritt ein afm Phasenübergang auf. Unterhalb von ca. 1 K ist wieder ein deutlicher Anstieg der spezifischen Wärme zu verzeichnen.



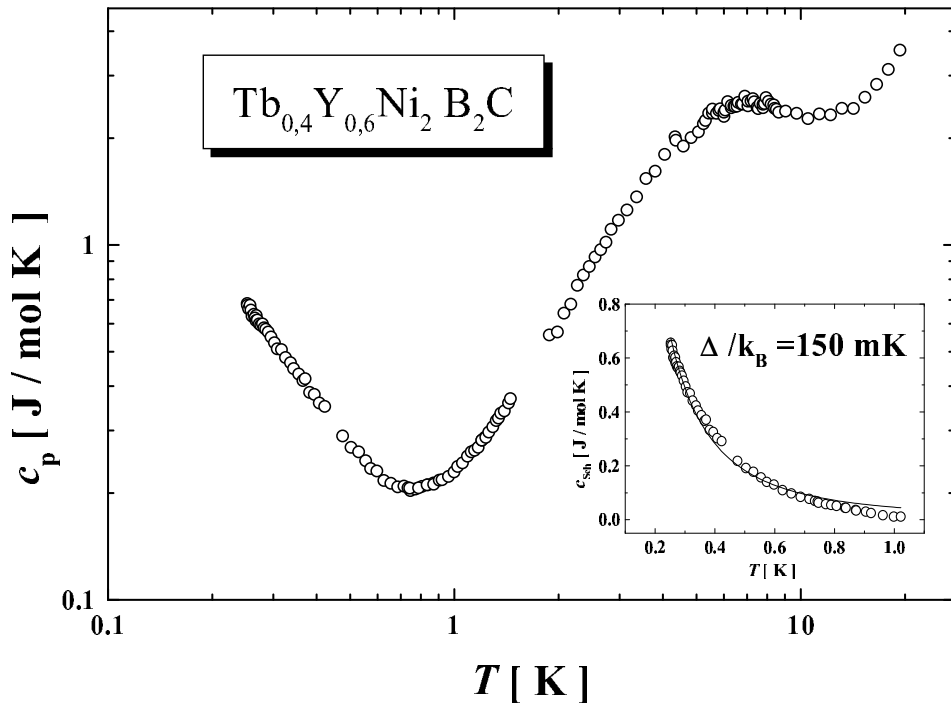
**Abbildung 7.4:** Spezifische Wärme von  $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$  im Bereich  $0,1 \text{ K} \leq T \leq 0,85 \text{ K}$ . Die Anpassung mit dem Schottky-Ausdruck (Gl. (2.57)) sowie einem linearen und  $T^3$ -Term liefert die eingezeichnete Linie.

Bei der Neel-Temperatur  $T_N = 4,3 \text{ K}$  tritt ein magnetischer Phasenübergang auf. Unterhalb dieser Temperatur sind die magnetischen Momente der  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen antiferromagnetisch (afm) geordnet. Dieser magnetische Phasenübergang äußert sich in einem relativ breiten Maximum der spezifischen Wärme in diesem Temperaturbereich. Abb. 7.3 zeigt die Wärmekapazität im Temperaturbereich  $0,1 \text{ K} \leq T \leq 70 \text{ K}$ . Unterhalb des afm Phasenübergangs fällt  $c_p(T)$  zunächst ab. Ein Wiederanstieg wird bei  $T < 1 \text{ K}$  ebenfalls beobachtet. Dieser Anstieg wird auch als  $T^{-2}$ -Hochtemperaturläufer eines Schottky-Terms interpretiert. Dieser Schottky-Beitrag beim  $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$  liegt etwa ein bis zwei Größenordnungen über denen der  $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Proben. Die mit Hilfe von Gl. (2.57) ermittelte Energieaufspaltung der angenommenen 2-Niveau-Aufspaltung beträgt  $\Delta/k_B = 247 \text{ mK}$ . Abb. 7.4 zeigt die spezifische Wärme unterhalb von  $1 \text{ K}$ . Die eingezeichnete Linie ist eine Anpassung mittels Gl. (2.57) und liefert die genannte Aufspaltungsenergie von  $\Delta/k_B = 247 \text{ mK}$ . Dieser Beitrag zu  $c_p$  kommt durch die Kristallfeldaufspaltung der  $\text{Pr}^{3+}$ -Multipletts zustande. Durch die Messung der spezifischen Wärme bei  $T < 1 \text{ K}$  können aufgrund dieses großen Beitrags, welcher alle weiteren Beiträge überlagert, keine Aussagen zum erhöhten linearen Beitrag der Elektronen gemacht werden, wie er sich bei der Extrapolation der Daten aus dem Bereich  $20 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$  ergibt. Mögliches Schweres-Fermionen-Verhalten bei der Verbindung  $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$  kann aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung der  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen eigentlich

ausgeschlossen werden, da durch die  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen nicht zwei verschiedene Ordnungsphänomene hervorgerufen werden können.

### 7.3 Die Verbindung $\text{Tb}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

Wie in Abb. 7.5 gezeigt, tritt auch bei der Verbindung  $\text{Tb}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  ein deutlicher Anstieg in  $c_p$  unterhalb von 1 K auf. Wird dieser mit einer 2-Niveau-Schottky-Anomalie angepasst, ergibt sich  $\Delta/k_B = 150$  mK. Dieser Wert ist durchaus vergleichbar mit dem, der bei der Pr-1221-Verbindung ermittelt wurde. Auch hier wird als Ursache der magnetische Beitrag durch die  $\text{Tb}^{3+}$ -Momente im Kristallfeld gesehen.



**Abbildung 7.5:** Spezifische Wärme von  $\text{Tb}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  im Bereich  $0,2\text{ K} \leq T \leq 20\text{ K}$ . Die Anpassung mit dem Schottky-Ausdruck (Gl. (2.57)) liefert die eingezeichnete Linie in der inneren Abbildung. Die Daten in der inneren Abbildung ergeben sich nach Subtraktion eines linearen und eines  $T^3$ -Beitrags, mit denen die gemessenen Daten bei höheren Temperaturen angefitet wurden. Es wird angenommen, dass sich der lineare sowie der  $T^3$ -Beitrag zu tieferen Temperaturen fortsetzen lassen.

## Kapitel 8

# Der Supraleiter NbTi

Die intermetallische Verbindung NbTi ist ein technisch angewandter und weit verbreiteter Supraleiter mit der Sprungtemperatur von  $T_c \approx 9$  K. Es ist ein konventioneller *s*-Wellen-Supraleiter im *dirty limit*.

Neben den supraleitenden Eigenschaften treten in diesem System bei tiefen Temperaturen aber auch Eigenschaften auf, die ungeordneten bzw. amorphen Substanzen eigen sind [135]. Diese glasähnlichen Tieftemperaturanomalien werden durch niederenergetische lokalisierte Anregungen (Zwei-Niveau-Systeme - ZNS) verursacht. Die ZNS werden im Zusammenhang mit den metastabilen  $\omega$ - $\beta$ -Phasen gebildet. Bei entsprechenden Phasenübergängen geht die Legierung aus der kristallographisch-raumzentrierten kubischen  $\beta$ -Phase zum Teil in eine hexagonale  $\omega$ -Phase über. Der Übergang zwischen den beiden Phasen ist diffusionslos [136]. Unter den Tieftemperaturanomalien wären z.B. der zusätzliche  $T$ -lineare Beitrag zur Wärmekapazität entsprechend Gl. (2.59) oder die  $T^2$ -Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit  $\lambda$  bei sehr tiefen Temperaturen ( $T < 1$  K) hervorzuheben [137]. Zur Erklärung sowohl der akustischen als auch thermischen glasartigen Tieftemperatureigenschaften hat sich das Standard-Tunnelmodell (STM) etabliert [67, 68], das später durch das Modell der weichen Potentiale (SPM) erweitert wurde [69–71].

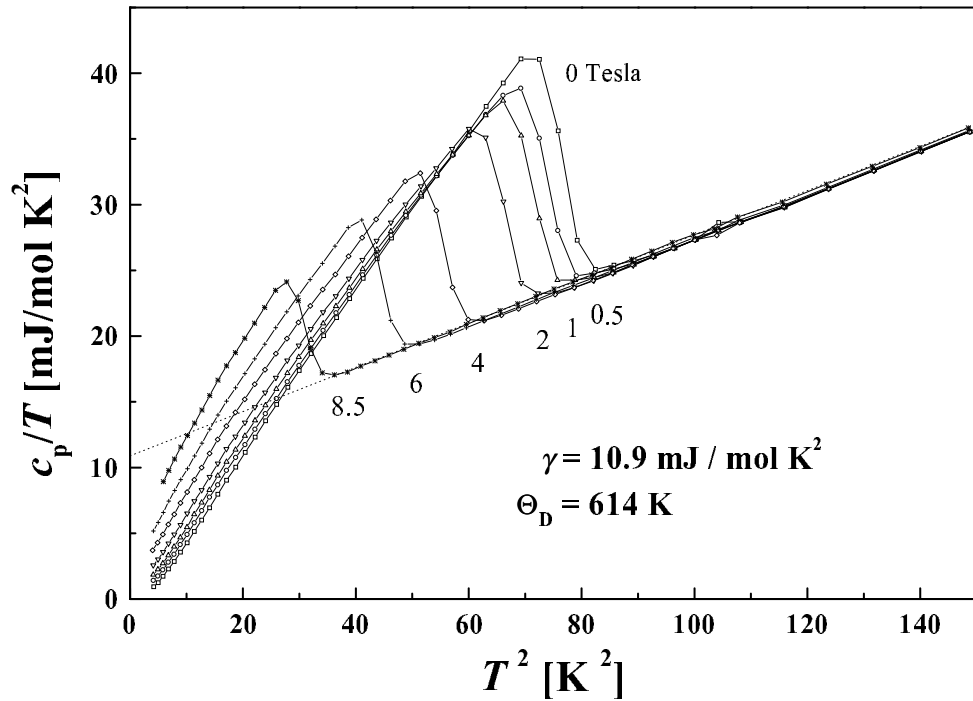
Diese glasartigen Tieftemperatureigenschaften waren aber nicht Gegenstand dieser Arbeit, weshalb im weiteren nicht näher darauf eingegangen werden soll. Vielmehr sind die supraleitenden Eigenschaften von Bedeutung. Der erwähnte zusätzliche  $T$ -lineare Beitrag zur Wärmekapazität durch die ZNS kann im Vergleich zu dem, der durch die Elektronen zustande kommt, vernachlässigt werden ( $\gamma_{ZNS} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mJ/molK}^2$  [135] und in dieser Arbeit  $\gamma_N = 10,9 \text{ mJ/molK}^2$ ). Somit beträgt der  $T$ -lineare Beitrag der ZNS gerade 0,03% des Beitrags der Elektronen im normalleitenden Zustand.

Die untersuchte Nb<sub>37</sub>Ti<sub>63</sub>-Probe (Angabe in Atom%) wurde von einem „wassergequenchten“ Sputter-Target abgeschnitten, das eine hohe Homogenität aufwies. Da die Probe vorher für Untersuchungen benutzt wurde, für die sie mit Wasserstoff bzw. Deuterium beladen worden

war, mußte sie 30 h lang bei einer Temperatur von 650°C und einem Druck von  $10^{-5}$  mbar getempert werden. Dabei wurde das zuletzt beladene Deuterium vollständig ausgeheizt.

## 8.1 Spezifische Wärme im Magnetfeld

Der Elektronenbeitrag zur spezifischen Wärme verhält sich in der  $T$ -Abhängigkeit exponentiell, d.h. so wie es von der BCS-Theorie vorhergesagt wird und ist nicht wie bei den Borkarbidern zu  $T^3$  proportional. Aus diesem Grund kann  $\gamma(H)$  nicht einfach durch lineare Extrapolation in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung nach  $T \rightarrow 0$  im jeweiligen Feld bestimmt werden. Die  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung ergibt in diesem Fall keine lineare Abhängigkeit.



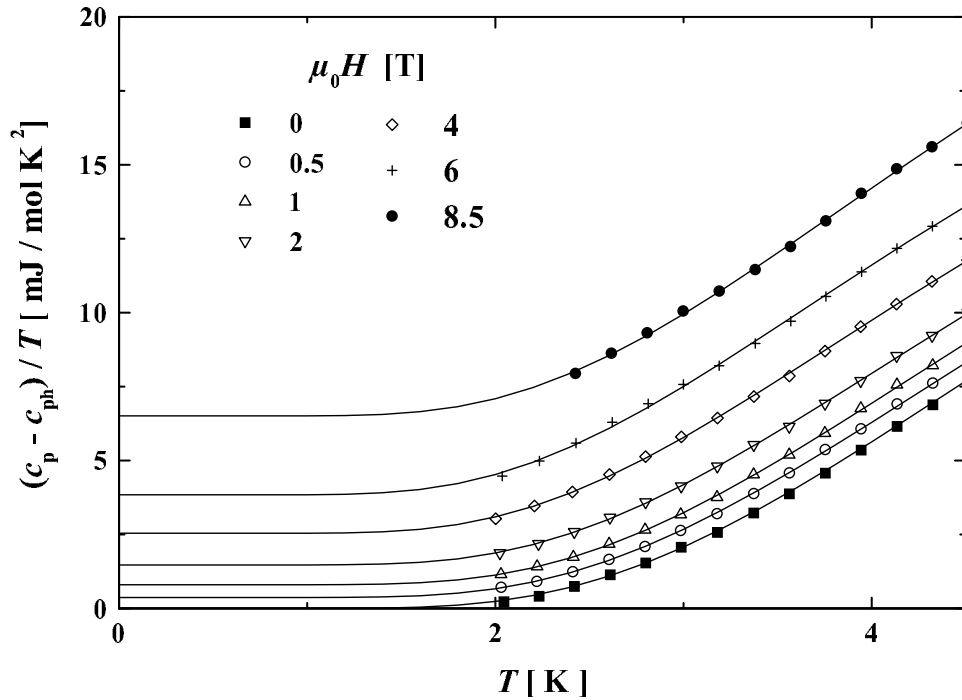
**Abbildung 8.1:** Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme von polykristallinem  $\text{Nb}_{37}\text{Ti}_{63}$  im Temperaturbereich  $2\text{ K} \leq T \leq 12\text{ K}$  sowie in externen Magnetfeldern  $0 \leq \mu_0 H \leq 8,5\text{ T}$  in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung. Aus der Anpassung entsprechend Gl. (4.6) wurden  $\gamma_N = 10,9\text{ mJ/mol K}^2$  und  $\Theta_D = 614\text{ K}$  bestimmt.

Messungen der Wärmekapazität zu tieferen Temperaturen unterhalb von 4,2 K sind daher notwendig, um den linearen Beitrag im Feld zu separieren. Deshalb wurde in Zusammenarbeit mit dem IFW Dresden  $c_p(T, H)$  bis hinunter zu 2 K in Magnetfeldern bis 8,5 T gemessen. In Abb. 8.1 ist die spezifische Wärme dieser NbTi-Probe im Temperaturbereich  $2\text{ K} \leq T \leq 12\text{ K}$  und in Feldern  $0 \leq \mu_0 H \leq 8,5\text{ T}$  in der  $c_p/T$ -über- $T^2$ -Darstellung gezeigt. Die gestrichelte Linie

repräsentiert eine Anpassung der Daten im normalleitenden Zustand gemäß Gl. (4.6). Als Ergebnis sind  $\gamma_N = 10.9 \text{ mJ/molK}^2$  und  $\Theta_D = 614 \text{ K}$  zu nennen. Wie in Abb. 8.1 zu sehen ist, folgt der Gitterbeitrag bei dem System NbTi der für tiefe Temperaturen erwarteten Debyeschen  $T^3$ -Abhängigkeit. Dieser Gitterbeitrag wurde von den feldabhängigen Daten der spezifischen Wärme abgezogen, so daß nur der Beitrag des Elektronensystems im jeweiligen Feld allein dargestellt werden kann. In Abb. 8.2 ist der nach dem Abzug des Phononenbeitrags verbleibende Elektronenbeitrag im Feld in einer  $c/T$ -über- $T$ -Auftragung dargestellt. Der besseren Auflösung wegen ist hier nur der Bereich unterhalb von 4,5 K gezeigt. Diese Daten wurden mit einer Gleichung, die ein lineares sowie ein exponentielles Glied enthält, gemäß

$$(c_p(T, H) - c_{ph}(T)) / T = \gamma(H) + \frac{a}{T} e^{-b \frac{T_c}{T}} \quad (8.1)$$

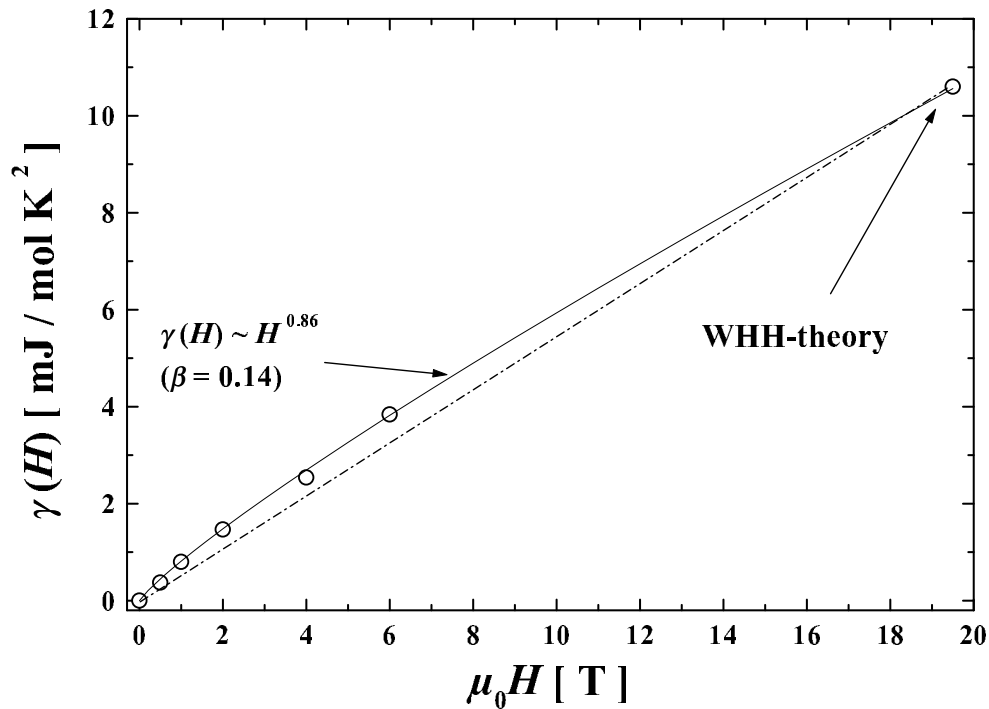
angepaßt und auf diesem Wege wurden die  $\gamma(H)$ -Werte ermittelt. Die Ergebnisse der jeweiligen Anpassung werden durch die ausgezogenen Kurven in Abb. 8.2 repräsentiert. Wie Abb. 8.3 zeigt,



**Abbildung 8.2:** Elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärme von NbTi im Temperaturbereich  $0 \leq T \leq 4,5 \text{ K}$  sowie in externen Magnetfeldern  $0 \leq \mu_0 H \leq 8,5 \text{ T}$  in der  $c_p/T$ -über- $T$ -Darstellung. Aus den Anpassungen entsprechend Gl. (8.1), welche durch die ausgezogenen Kurven repräsentiert sind, wurden die  $\gamma(H)$ -Werte bestimmt.

treten auch bei diesem *dirty-limit*-Supraleiter kleine Abweichungen von der Linearität in  $\gamma(H)$  auf. Die Anpassung mit Hilfe von Gl. (2.28) liefert für den Krümmungsparameter  $\beta = 0,14$ , der

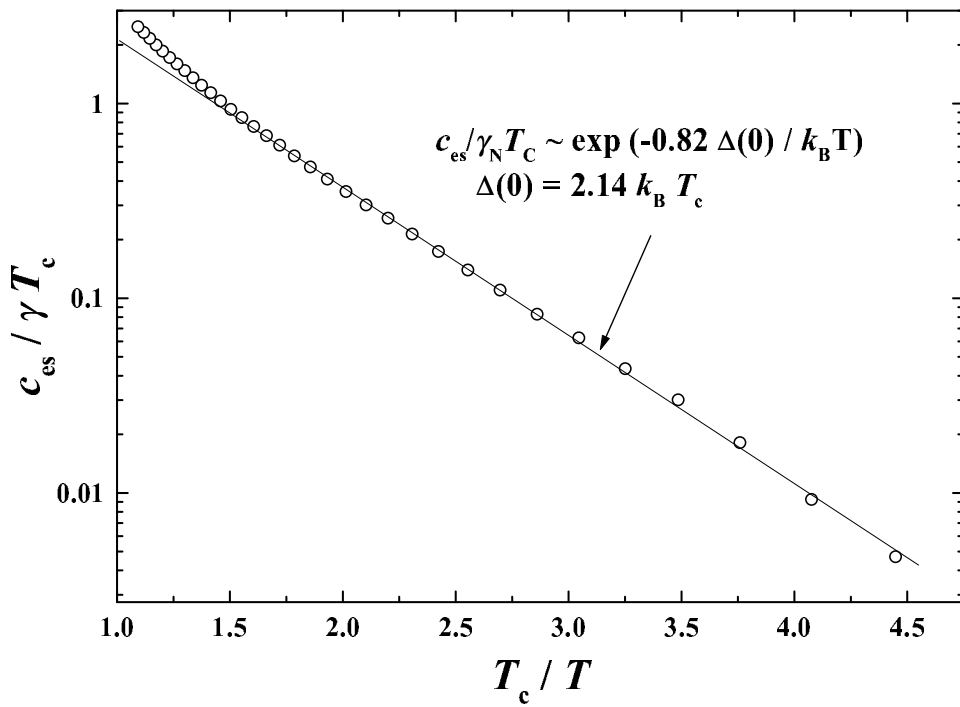
als Maß für die Abweichung von der Linearität steht. Die auftretende negative Krümmung in  $\gamma(H)$  ist kleiner als bei den Borkarbid-Supraleitern. Für den letzten Punkt, der in Abb. 8.3 mit dem Pfeil gekennzeichnet ist, wurde die Sommerfeldkonstante  $\gamma_N = 10,9 \text{ mJ/molK}^2$  sowie der Tieftemperaturgrenzwert  $\mu_0 H_{c2}(0) = 19,5 \text{ T}$ , der aus dem Anstieg von  $H_{c2}(T)$  bei  $T_c$  entsprechend Gl. (2.18) mit  $(dH_{c2}/dT)_{T_c} = -3,1 \text{ T/K}$  aus der WHH-Theorie im *dirty-limit*-Grenzfall ermittelt wurde, eingesetzt. Dieser Wert für das obere kritische Feld bei  $T = 0$  ist deutlich größer als experimentell für NbTi-Verbindungen beobachtete Werte (z.B. 14 Tesla in Ref. [36, 139] für Nb<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>). Hervorgerufen durch die Spin-Bahn-Kopplung in diesem System wird das obere kritische Feld  $H_{c2}(0)$  bei sehr tiefen Temperaturen ( $T \rightarrow 0$ ) abgesenkt. Die resultierende paramagnetische Begrenzung, die oberhalb von ca. 10 Tesla an Bedeutung gewinnt, ist für das Absenken des oberen kritischen Feldes verantwortlich [138]. Deshalb besteht eine Diskrepanz zwischen demjenigen Wert für  $H_{c2}(0)$ , den man entsprechend der WHH-Theorie aus dem Anstieg bei  $T_c$  gemäß Gl. (2.18) ermittelt und experimentellen Werten, die deutlich darunter liegen. Der Effekt der paramagnetischen Begrenzung von  $H_{c2}$  ist bei kleinen externen magnetischen Feldern für die Eigenschaften des Mischzustands nur von geringer Bedeutung. Gerade im Bereich niedriger



**Abbildung 8.3:** Magnetfeldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zur Wärmekapazität bei NbTi. Die gestrichelte Linie zeigt die lineare Feldabhängigkeit, die man eigentlich für einen  $s$ -Wellen-Supraleiter im *dirty limit* erwartet. Die ausgezogene Linie entspricht der Anpassung mit Hilfe von Gl. (2.28) und liefert für den Krümmungsparameter  $\beta = 0,14$ .

Felder aber wird der Mischzustand im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Bei den relevanten Feldern wirkt die paramagnetische Begrenzung von  $H_{c2}(0)$  nicht. Deshalb wird für  $\mu_0 H_{c2}(0)$  der WHH-Wert verwendet, da dieser im Zusammenhang mit Ergebnissen bei kleineren bis mittleren Feldern betrachtet wird, wo die paramagnetische Begrenzung vernachlässigt werden kann.

Die beobachtete Nichtlinearität von  $\gamma(H)$  ist unerwartet für diesen  $s$ -Wellen-Supraleiter im *dirty limit*. Wie aber bereits erwähnt, existieren weitere Beispiele konventioneller Supraleiter, die ebenfalls diese Eigenschaft aufweisen, z.B.  $V_3Si$  [55],  $NbSe_2$  [52] und  $CeRu_2$  [56–58].



**Abbildung 8.4:** Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur spezifischen Wärme  $c_{es}(T)$  von NbTi im supraleitenden Zustand in  $\log c_{es}$ -über- $T_c/T$ -Auftragung, normiert mit  $\gamma T_c$ . Die Linie entspricht einer Anpassung gemäß Gl. (2.21) und ergibt für die Energielücke  $\Delta(0)/k_B T_c = 2,14$ .

Die Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags im sl-Zustand folgt dem BCS-Verhalten. Wie Abb. 8.4 zeigt, sind kleine Abweichungen vom exponentiellen Verhalten nur unterhalb von  $T_c$  zu beobachten, die auf die Temperaturabhängigkeit der Energielücke der SL in diesem Bereich zurückzuführen sind. Die Linie ist eine Anpassung gemäß Gl. (2.21), aus deren Parametern für die Energielücke der Supraleitung  $\Delta(0)/k_B T_c = 2,14$  ermittelt wurde. Dieser Wert ist etwas größer als die entsprechende BCS-Vorhersage (Gl. (2.10)) von 1,76. Für den Faktor im Exponenten von Gl. (2.21) werden aber häufig auch andere Werte als 0,82 angegeben. Von diesem hängt entscheidend ab, welchen Wert man für  $\Delta(0)$  aus der spezifischen Wärme bei tiefen Tempera-



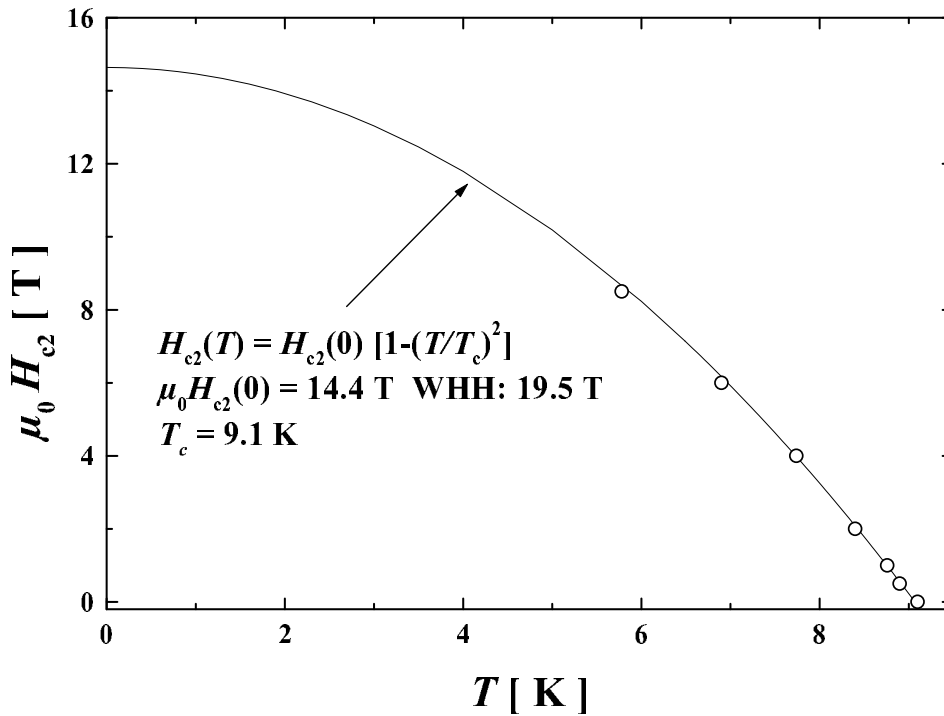
turen erhält. Negiert man diesen Faktor zum Beispiel und nimmt an, daß gilt:

$$c_{es} \propto \exp(-\Delta(0)/k_B T), \quad (8.2)$$

so ergibt sich für die Energielücke der Supraleitung  $\Delta(0)/k_B T_c = 1,75$ . Die  $T$ -Abhängigkeit betreffend verhält sich dieser Supraleiter im Gegensatz zu den nichtmagnetischen Borkarbid BCS-artig.

## 8.2 Oberes kritisches Feld

Im Gegensatz zu den Borkarbid-supraleitern wird bei NbTi keine positive Krümmung von  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  festgestellt. Für die Darstellung in Abb. 8.5 wurde der Beginn des supraleitenden Übergangs  $T_{c,onset}$  im jeweiligen Feld herangezogen. Der Tieftemperaturgrenzwert  $H_{c2}(0)$



**Abbildung 8.5:** Oberes kritisches Magnetfeld von NbTi. Die eingezeichnete Linie entspricht einer empirischen parabolischen Anpassung gemäß der angegebenen Gleichung. Diese liefert für  $\mu_0 H_{c2}(0) = 14,4 \text{ T}$ , während aus der WHH-Theorie und Gl. (2.18) mit  $(dH_{c2}/dT)_{T_c} = -3,1 \text{ T/K}$  der deutlich größere Wert  $\mu_0 H_{c2}(0) = 19,5 \text{ T}$  ermittelt wird.

liegt bei diesem Supraleiter bei relativ hohen Feldern, so daß  $H_{c2}(0)$  experimentell nicht direkt bestimmt werden kann. Deshalb muß für die Bestimmung von  $H_{c2}(0)$  das Verhalten bei kleineren Feldern und höheren Temperaturen extrapoliert werden. Die Anpassung mittels einer Parabel,

wie in Abb. 8.5 gezeigt, ergibt auf diesem Weg  $\mu_0 H_{c2}(0) = 14,4$  T. Vergleichbare Werte sind aus der Literatur bekannt (z.B. für Nb<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> [139]). Auf der anderen Seite ergibt die Verwendung von Gl. (2.18) mit dem Anstieg bei  $T_c$   $(dH_{c2}/dT)_{T_c} = -3,1$  T/K einen deutlich größeren Wert von  $\mu_0 H_{c2}(0) = 19,5$  T. Wie bereits erläutert, würde man diesen Wert beobachten, wenn die paramagnetische Begrenzung von  $H_{c2}(T)$  durch Spin-Bahn-Kopplung nicht vorkäme. Für eine Korrelation des  $T$ -linearen Terms in der Wärmekapazität mit dem äußeren Feld bei kleineren Feldern ist dieser Wert zutreffend.

Abgesehen von der Absenkung bei tiefen Temperaturen zeigt das obere kritische Feld keine Abweichungen vom konventionellen Verhalten, insbesondere keine positive Krümmung in der Nähe von  $T_c$ .

Der Supraleiter NbTi kann als weiteres Beispiel dafür betrachtet werden, daß es Supraleiter gibt, die sich in den supraleitenden und thermischen Eigenschaften weitgehend konventionell verhalten und die im Rahmen der BCS-Theorie verstanden werden können, bei denen aber die Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme Abweichungen von der Linearität aufweist. Um diese These zu untermauern, sollten die Messungen zu noch tieferen Temperaturen bis ins mK-Gebiet fortgesetzt werden. Die spezifische Wärme dieses Supraleiters im gemischten Zustand zeigt, daß die physikalischen Zusammenhänge im *Vortex*-Zustand noch nicht vollständig aufgeklärt sind, denn es müßte den theoretischen Modellvorstellungen entsprechend eine lineare Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags der Wärmekapazität bei diesem konventionellen Supraleiter im *dirty limit* auftreten.

## Kapitel 9

# Zusammenfassende Betrachtungen

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Untersuchungen elektrischer und thermischer Tieftemperatureigenschaften an Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbid  $RT_2B_2C$  vorgestellt. Es wurden die Transporteigenschaften, wie der spezifische elektrische Widerstand, die thermische Leitfähigkeit und die Thermokraft sowie die spezifische Wärmekapazität im externen magnetischen Feld, bei tiefen Temperaturen untersucht.

Von besonderem Interesse war dabei der Einfluß von gezielt hervorgerufener Unordnung im kristallographischen Aufbau auf die thermischen und supraleitenden Tieftemperatureigenschaften. Die Unordnung wurde durch Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung innerhalb des Homogenitätsgebiets sowie durch isoelektronische Substitutionen des Seltenerd-Elements und des Übergangsmetalls erzeugt. Dazu wurden entsprechende Mischreihen mit Variation des Bor-Gehalts, mit Substitution des Seltenerd-Elements (Y wurde partiell durch Lu ersetzt) und des Übergangsmetalls (Ni wurde partiell durch Pt ersetzt) herangezogen.

Zur Messung des elektrischen Widerstands wurde eine Gleichstrom-Vierpol-Meßanordnung mit kommutierender Stromrichtung gewählt. Die thermische Leitfähigkeit wurde mittels der stationären Stabmethode unter Verwendung von Au/Fe-Chromel-Thermoelementen ebenso wie die Thermokraft bestimmt. Zur Messung der Wärmekapazität kamen abhängig von der Apparatur und dem Temperaturbereich die dynamische Relaxationszeit- oder die Heizimpulsmethode zum Einsatz.

Bei den Untersuchungen der Variation des Bor-Gehaltes in  $YNi_2B_xC$ -Proben zeigte sich, daß die Probenqualität mit zunehmendem Bor-Defizit im Bereich  $1,9 \leq x \leq 2,0$  sinkt. Während das Restwiderstandsverhältnis  $RRR$  und die Sprungtemperatur  $T_c$  deutlich mit wachsendem Bor-Defizit fallen, steigt der Restwiderstand  $\rho_0$  an. Die Ursachen der annähernden  $T^2$ -Abhängigkeit des spezifischen Widerstands, die bei allen Proben oberhalb von  $T_c$  beobachtet wurde, konnten noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Die  $T^2$ -Abhängigkeit kann eine Konsequenz des Multi-

bandcharakters dieser SL sein, der im Rahmen eines effektiven Zwei-Band-Modells von Shulga *et al.* postuliert wurde. Änderungen des spezifischen Widerstands innerhalb der Probenserie können qualitativ mit Änderungen in der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante  $N(0)$  erklärt werden.

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  sinkt mit wachsender Abweichung von der idealen 1221-Zusammensetzung. Bei Temperaturen unterhalb von 4 K wird die Wärmeleitung durch die Phononen dominiert, was sich in der  $T^3$ -Abhängigkeit äußert. Die beobachtete Schulter in  $\lambda(T)$  bei den Proben mit Bor-Defizit bei ca.  $1/3 T_c$  ist eine Folge des Wegfalls der Elektronen für den Wärmetransport im sl-Zustand. Im normalleitenden Zustand wird die Wärme sowohl vom Elektronen- als auch vom Phononensystem getragen.

Die Thermokraft verschwindet im sl-Zustand und ist im gesamten Temperaturbereich oberhalb von  $T_c$  negativ, was mit dem Ladungstransport durch Elektronen erklärt wird. Das beobachtete Maximum im Betrag der Thermokraft im Bereich von 60 bis 80 K wird dem *Phonon-Drag*-Beitrag zugeschrieben. Oberhalb von 150 K lassen sich die Meßergebnisse zur Thermokraft mit der Überlagerung eines *Phonon-Drag*-Terms und eines Elektronendiffusionsterms anpassen, wobei letzter relativ klein ist. Beide Beiträge sind negativ. Innerhalb der untersuchten Serie variiert der Elektronendiffusionsbeitrag deutlich, während der *Phonon-Drag*-Beitrag annähernd probenunabhängig ist.

Der Elektronenbeitrag zur spezifischen Wärme im sl-Zustand  $c_{es}$  folgt ohne äußeres Magnetfeld einem Potenzverhalten  $c_{es} \propto T^3$ , das sich nicht im Rahmen der BCS-Theorie erklären läßt. Beim Vorhandensein einer isotropen Energielücke wäre ein exponentielles „Ausfrieren“ des elektronischen Beitrags mit der Temperatur die Folge.

Durch die Substitution von Y durch Lu wurde Unordnung hervorgerufen, die im Vergleich zu derjenigen, die durch Substitutionen des Übergangsmetalls oder durch Variation des Bor-Gehaltes erzeugt wird, relativ gering ist. Die Unordnung innerhalb der  $Y_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie wird vorwiegend durch die unterschiedlichen Ionenradien des Y und des Lu erzeugt. Folge daraus ist eine Reduzierung charakteristischer Eigenschaften, wie der Sprungtemperatur  $T_c$ , der Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$ , des Tieftemperaturgrenzwertes des oberen kritischen Magnetfeld  $H_{c2}(0)$ , der negativen Krümmung in der Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\gamma(H)$  sowie eine Reduzierung der positiven Krümmung in der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$ , bei mittleren Lu-Konzentrationen  $x$ . Abweichungen von der Linearität in  $\gamma(H)$  und endliche Krümmungen in  $H_{c2}(T)$  existieren selbst bei den Proben mit der größten Unordnung, d.h. bei mittleren Lu-Konzentrationen. Isoelektronische Substitutionen auf dem Seltenerd-Platz führen damit nicht zu einem Grad der Unordnung, der auf das Erreichen des *dirty limit* schließen läßt. Während die unsubstituierten Borkarbide als SL im *clean limit* einzuordnen sind, werden die Proben mit

mittlerer Lu-Konzentration als *quasiclean-limit*-Supraleiter bezeichnet. Die relevanten Größen, welche zur Einordnung in den *clean-limit*-Bereich führen, werden durch die Substitution nur reduziert. In diesem *quasiclean-limit*-Regime existiert eine Korrelation zwischen der negativen Krümmung in  $\gamma(H)$  und der positiven Krümmung in  $H_{c2}(T)$ . Die entsprechenden Anpassungsparameter  $\beta$  ( $\gamma(H)/\gamma_N = (H/H_{c2}(0))^{1-\beta}$ ) und  $\alpha$  ( $H_{c2}(T) = H_{c2}^* (1 - T/T_c)^{1+\alpha}$ ) weisen bei  $x \approx 0,5$  ein Minimum auf, sie bleiben jedoch endlich. Für die unsubstituierte  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe ( $x = 0$ ) wird mit  $\beta = 0,66$  eine Abweichung von der Linearität in  $\gamma(H)$  beobachtet, die selbst das theoretisch für  $d$ -Wellen-Supraleiter vorhergesagte  $\gamma \propto \sqrt{H}$ -Verhalten übersteigt und bisher nur von der neuen supraleitenden Verbindung  $\text{MgB}_2$  übertroffen wird. Während die  $T_c$ -Absenkung mit lokalen Gitterverzerrungseffekten allein (unterschiedliche Ionenradien) erklärt werden könnte, kann die Reduktion der Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$  nur mit der zusätzlichen Schwächung der Elektron-Phonon-Kopplung verstanden werden. Die Zustandsdichte an der Fermikante  $N(0)$  ist nur um bis 1 % von der linearen Interpolation zwischen den Randproben  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  und  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  abgesenkt, während die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $\lambda_{el-ph}$  durch die Lu-Substitution im mittleren Konzentrationsbereich  $x \approx 0,5$  um bis zu 10 % reduziert ist.

Obwohl die elektronische Struktur durch isoelektronische Substitution des Übergangsmetalls von Ni durch Pt nicht wesentlich verändert wird, ist der Grad der Unordnung wesentlich größer ist als bei der isoelektronischen Substitution des Y durch Lu. Durch die Lage der Fermikante in einem scharfen Maximum der elektronischen Zustandsdichte, das im wesentlichen von den Ni- $3d$ -Zuständen hervorgerufen wird, ist der größere Unordnungseffekt bei Übergangsmetallsubstitutionen innerhalb der Mischreihe  $\text{Y}(\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y)_2\text{B}_2\text{C}$  verständlich.

Eine Reduzierung der relevanten supraleitenden und thermischen Eigenschaften, wie der Sprungtemperatur  $T_c$ , der Sommerfeldkonstanten  $\gamma_N$ , des Tieftemperaturgrenzwertes vom oberen kritischen Magnetfeld  $H_{c2}(0)$ , der negativen Krümmung in der Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\gamma(H)$  sowie eine Reduzierung der positiven Krümmung in der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$ , durch Pt-Beimengungen wird ähnlich wie im Falle der Lu-Substitution festgestellt. Entsprechende Minima in  $T_c$ ,  $H_{c2}(0)$  oder dem Krümmungsparameter  $\beta$  des linearen Gliedes in der spezifischen Wärme treten aber bereits bei geringeren Pt-Konzentrationen  $y$  im Bereich  $y \approx 0,1 \dots 0,2$  auf als bei den Seltenerd-Substitutionen. Im Gegensatz zur Lu-Beimengung verlaufen die Konzentrationsabhängigkeiten der Sommerfeldkonstanten und des Krümmungsparameters  $\alpha$  von  $H_{c2}(T)$  monoton fallend mit dem Pt-Gehalt  $y$  im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich  $0 \leq y \leq 0,75$ .

Vor allem die Konzentrationsabhängigkeit von  $H_{c2}(0)$  sowie die Krümmung von  $H_{c2}(T)$  weisen auf einen Übergang vom *clean limit* zum *quasidirty limit* hin, der durch Pt-Substitution hervorgerufen wird. Da sich der Wert für  $H_{c2}(0)$  bei Pt-Konzentrationen oberhalb von  $y = 0,2$

der im *dirty limit* zu erwartenden linearen Konzentrationsabhängigkeit nähert und die positive Krümmung in  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  deutlich reduziert ist, aber nicht völlig verschwindet, wird ein Übergang in den *quasidirty-limit*-Bereich beobachtet. Dieser *quasidirty-limit*-Bereich ist durch eine geringe, aber endliche positive Krümmung von  $H_{c2}(T)$  nahe  $T_c$ , einen annähernd linearen Anstieg von  $H_{c2}(0)$  und durch ein ansteigendes  $T_c$  mit der „Verunreinigung“, der Pt-Konzentration  $y$ , gekennzeichnet.

Für SL im *dirty limit* wird lineare Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags der Flußschläuche  $\gamma(H)$  erwartet. Der beobachtete Wiederanstieg der negativen Krümmung von  $\gamma(H)$  mit dem Pt-Gehalt bei Pt-Konzentrationen oberhalb  $y \approx 0,25$ , die Sättigung des entsprechenden Krümmungsparameters  $\beta$  sowie die nicht verschwindende Krümmung von  $H_{c2}(T)$  waren auch unter Berücksichtigung von Ergebnissen aus der Literatur von Nohara *et al.* unerwartet. In diesem Fall des *quasidirty limit* ist die Korrelation zwischen der Krümmung in der Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags zur spezifischen Wärme  $\gamma(H)$  und der Krümmung in der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds  $H_{c2}(T)$  in der Nähe von  $T_c$  gebrochen. Während die Krümmung in  $H_{c2}(T)$ , die durch den Parameter  $\alpha$  quantifiziert wird, bei den Proben mit Pt-Konzentrationen oberhalb  $y = 0,2$  reduziert bleibt, steigt die negative Krümmung von  $\gamma(H)$  und damit der Parameter  $\beta$  mit  $y$  wieder an. Es konnte erstmalig gezeigt werden, daß keine generelle Korrelation zwischen der Krümmung der Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags der Elektronen zur spezifischen Wärme und der Krümmung des oberen kritischen Magnetfelds existiert. Anhand dieser Ergebnisse zeigt sich, daß die physikalischen Zusammenhänge bei Supraleitern im Mischzustand, welche im wesentlichen durch Wechselwirkungen der Flußschläuche begründet werden, sehr komplex und noch nicht endgültig aufgeklärt sind.

Es wurde gezeigt, daß die Ergebnisse zur Feldabhängigkeit des  $T$ -linearen Beitrags  $\gamma(H)$  auch im Rahmen eines  $d$ -Wellen-Szenarios im Grenzfall sehr großer Verunreinigungsstreuung (*unitary limit*) diskutiert werden können. Die für diesen Fall theoretisch hergeleitete  $\gamma \propto H \ln H$ -Abhängigkeit beschreibt die Daten bei relativ kleinen Feldern  $\mu_0 H \leq 1,5$  T ebenso gut wie der empirische und „unordnungsempfindliche“  $\gamma \propto H^{1-\beta}$ -Zusammenhang, den man im *clean* bzw. im *quasiclean limit* bei  $s$ -Wellen-Symmetrie des Ordnungsparameters der SL erwartet. Ausgehend von den vorliegenden Ergebnissen kann die  $d$ -Wellen-Supraleitung bei diesen unmagnetischen Seltenerd-Übergangsmetall-Borkarbidn nicht ausgeschlossen werden, wenngleich sich das Bild eines hochanisotropen  $s$ -Wellen-Ordnungsparameters immer mehr durchsetzt.

Die Proben der  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ -Serie, eine polykristalline  $PrNi_2B_2C$ -Probe sowie eine polykristalline  $Tb_{0,4}Y_{0,6}Ni_2B_2C$ -Probe wurden hinsichtlich der spezifischen Wärme bei Temperaturen  $T < 1$  K im  $^3He$ - $^4He$ -Mischungskryostaten im Nullfeld untersucht. Bei allen Proben wurden Anomalien beobachtet, die sich in einem Tieftemperaturanstieg der spezifischen Wärme  $c_p$  mit sinkender Temperatur äußerten.

---

Der Beitrag dieser Tieftemperaturanomalie innerhalb der  $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Serie ist mit dem Lu-Gehalt korreliert, es wird ein systematisches Anwachsen dieser Anomalie mit dem Lu-Gehalt beobachtet, wobei die Messungen zu noch tieferen Temperaturen ausgedehnt werden müßten, um auch das für eine Tieftemperatur-Schottky-Anomalie typische scharfe Maximum beobachten zu können. Der Versuch der Anpassung mittels eines Zwei-Niveau-Schottky-Beitrags liefert annähernd dasselbe Ergebnis wie die Anpassung mit Hilfe eines entsprechenden  $T^{-2}$ -Hochtemperaturausläufers. Als Ursache des Anstiegs in  $c_p$  bei tiefen Temperaturen werden magnetische Seltenerd-Verunreinigungen in Form paramagnetischer Zentren im Kristall sowie mögliche Hyperfeinbeiträge von Kernzuständen im Kristallfeld diskutiert.

Die genaue qualitative und quantitative Analyse dieser Tieftemperaturanomalie in der spezifischen Wärme anhand weiterer Messungen bei sehr tiefen Temperaturen und im Magnetfeld könnte daher sehr aufschlußreich sein.

Der Versuch, die relativ große und bei höheren Temperaturen im Bereich  $20\text{ K} \leq T \leq 30\text{ K}$  bestimmte Sommerfeldkonstante der  $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Verbindung von  $\gamma_N = 250\text{ mJ/molK}^2$  bei sehr tiefen Temperaturen zu bestätigen, schlug fehl, da auch in diesem Fall ein zusätzlicher Tieftemperatur-Term in  $c_p$  auftrat, welcher die anderen Beiträge überlagerte. Demzufolge kann das aufgrund des großen Wertes von  $\gamma_N$  vermutete Schwere-Fermionen-Verhalten anhand der spezifischen Wärme im Nullfeld nicht ausgeschlossen, aber auch nicht bestätigt werden. Als Ursache der in dieser Verbindung auftretenden Tieftemperatur-Anomalie wird die Kristallfeldaufspaltung der  $\text{Pr}^{3+}$ -Multipletts vermutet.

Der bei der polykristallinen  $\text{Tb}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe beobachtete zusätzliche Beitrag zur Wärmekapazität ist etwa von der selben Größenordnung wie der bei  $\text{PrNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . Diese Anomalie wird durch die  $\text{Tb}^{3+}$ -Momente im Kristallfeld hervorgerufen.

Die Temperaturabhängigkeit des Elektronenbeitrags zur Wärmekapazität der supraleitenden intermetallischen Verbindung NbTi im sl-Zustand im Nullfeld verhält sich erwartungsgemäß exponentiell, wie es von der BCS-Theorie für konventionelle SL vorhergesagt wurde. Kleine Abweichungen von diesem exponentiellen Verhalten wurden nur geringfügig unterhalb der Sprungtemperatur  $T_c$  aufgrund der temperaturabhängigen Energielücke beobachtet.

Für  $\gamma(H)$  wird eine signifikante, aber kleinere Abweichung von der Linearität beobachtet, als bei den Borkarbid-Supraleitern. Damit existiert neben den bereits bekannten konventionellen SL, wie  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{NbSe}_2$  oder  $\text{CeRu}_2$ , ein weiterer  $s$ -Wellen-Supraleiter im *dirty limit*, bei dem Abweichungen von der linearen Magnetfeldabhängigkeit im  $T$ -linearen Beitrag der Flußschläuche zur spezifischen Wärmekapazität auftreten. Die Linearität von  $\gamma(H)$  scheint demzufolge keine intrinsische Eigenschaft von  $s$ -Wellen-Supraleitern im *dirty limit* zu sein.

# Quellenverzeichnis

- [1] J.G. Bednorz und K.A. Müller, *Z. Physik* **B 64** (1986) 189.
- [2] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S.K. Dhar, K. Gopalakrishnan, L. Gupta, C.Godart, B. Padalia und R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 274.
- [3] R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.J. Felder, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, und S. Uchida, *Letters to Nature* **367** (1994) 252.
- [4] R.J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H.W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., R.B. van Dover, R.J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Eisaki, S. Carter und S. Uchida, *Letters to Nature* **367** (1994) 146.
- [5] P.C. Canfield, P.L. Gammel und D.J. Bishop, in *Physics Today*, „New Magnetic Superconductors: A Toy Box For Solid-State Physicists“, Oktober 1998, S. 40.
- [6] S.-L. Drechsler, S. V. Shulga, K.-H. Müller, G. Fuchs, J. Freudenberger, G. Behr, H. Eschrig, L. Schultz, M. Golden, H. von Lips, J. Fink, V. N. Narozhnyi, H. Rosner, P. Zahn, A. Gladun, D. Lipp, A. Kreyssig, M. Loewenhaupt, K. Koepernik, K. Winzer und K. Krug, *Physica C* **317-318** (1999) 117.
- [7] M. Nohara, M. Isshiki, H. Takagi und R. Cava, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1888.
- [8] G. Wang und K. Maki, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 6493.
- [9] G. Hilscher und H. Michor, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A.V. Narlikar, Vol. **28** (Nova Science Publishers, New York), 1999, S. 241.
- [10] V. Metlushko, U. Welp, A. Koshelev, I. Aranson, G.W. Crabtree und P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1738.
- [11] M.R. Eskildsen, P.L. Gammel, P.B. Barber, U. Yaron, A.P. Ramirez, D.A. Huse, D.J. Bishop, C. Bolle, C.M. Lieber, S. Oxx, s. Sridhar, N.H. Andersen, K. Mortensen und P.C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1968.



- [12] D. McK. Paul, C.V. Tomy, C.M. Aegerter, R. Cubitt, S.H. Lloyd, E.M. Forgan, S.L. Lee und M. Yethiraj, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1517.
- [13] K.O. Cheon, I.R. Fisher und P.C. Canfield, *Physica C* **312** (1999) 35.
- [14] J.P. Franck und D.D. Lawrie, *Physica C* **245** (1995) 159.
- [15] T. Siegrist, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, J.J. Krajewski und W.F. Peck Jr., *Letters to Nature* **367** (1994) 254.
- [16] E. Maxwell, *Phys. Rev.* **86** (1952) 235; B. Serin, C.A. Reynolds und C. Lohmann, *Phys. Rev.* **86** (1952) 162; J.M. Lock, A.B. Pippard und D. Shoenberg, *Cambridge Phil. Soc.* **47** (1951) 811.
- [17] B. Batlogg, R.J. Cava, A. Jayaraman, R.B. van Dover, G.A. Kourouklis, S. Sunshine, D.W. Murphy, L.W. Rupp, H.S. Chen, A. White, A.M. Muzsca und E.A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2333.
- [18] R.D. Fowler, J.D.G. Lindsay, R.W. White, H.H. Hill und B.T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* **19** (1967) 892; W.E. Gardner und T.F. Smith, *Phys. Rev.* **154** (1967) 309.
- [19] S.-L. Drechsler, H. Rosner, S. Shulga, I. Opahle und H. Eschrig in *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*, editiert von K.-H. Müller und V. Narozhnyi, Vol. **14** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 2001, S. 403.
- [20] S.-L. Drechsler, H. Rosner, S.V. Shulga, I. Opahle, H. Eschrig, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, H. Bitterlich, W. Löser, G. Behr, D. Lipp und A. Gladun, *Physica C* **364-365** (2001) 31.
- [21] J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [22] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167** (1968) 331.
- [23] F. Marsiglio und J.P. Carbotte, cond-mat/0106143 (2001).
- [24] W. Meissner und R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21** (1911) 787.
- [25] L.D. Landau, *Z. Sowjet.* **11** (1937) 545; L.D. Landau und E.M. Lifschitz, „*Course of Theoretical Physics*“ Vol. **5**, 430, Pergamon Press 1959. (Dt.: Akademie-Verlag, Berlin 1970).
- [26] H.C. Ku, C.C. Lai, J.H. You, J.H. Sieh und W.Y. Guan, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 351.

- [27] N.R. Werthamer, E. Helfand und P.C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147** (1966) 295; E. Helfand und N.R. Werthamer, *Phys. Rev.* **147** (1966) 288.
- [28] M.B. Maple, in *Superconductivity in Ternary Compounds*, editiert von M.B. Maple und Ø. Fischer (Springer Verlag Berlin 1982), Vol. 2.
- [29] S.V. Shulga, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Winzer, M. Heinecke und K. Krug, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1730.
- [30] G. Fuchs, K.-H. Müller, J. Freudenberger, K. Nenkov, S.-L. Drechsler, H. Rosner, S.V. Shulga, A. Gladun, D. Lipp, T. Cichorek und P. Gegenwart, in *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*, editiert von K.-H. Müller und V. Narozhnyi, Vol. **14** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 2001, S. 243.
- [31] S.-L. Drechsler, H. Rosner, S.V. Shulga, H. Eschrig, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, D. Lipp, A. Gladun, A. Kreyssig, K. Koepernik, P. Gegenwart und T. Cichorek, *Physica C* **341-348** (2000) 749.
- [32] J. Freudenberger, S.-L. Drechsler, G. Fuchs, A. Kreyssig, K. Nenkov, S.V. Shulga, K.-H. Müller und L. Schultz, *Physica C* **306** (1998) 1.
- [33] D. Lipp, M. Schneider, A. Gladun, S.-L. Drechsler, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, T. Cichorek und P. Gegenwart, in *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*, editiert von K.-H. Müller und V. Narozhnyi, Vol. **14** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 2001, S. 89; Preprint, cond-mat/0010066 (2000).
- [34] A. Junod, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, editiert von D.M. Ginsberg (World Scientific, Singapur, 1990).
- [35] N.E. Phillips, *Phys. Rev.* **114** (1959) 676.
- [36] F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992.
- [37] M.A. Biondi, A.T. Forrester, M.P. Garfunkel und C.B. Satterthwaite, *Rev. Mod. Phys.* **30** (1958) 1109.
- [38] E.S.R. Gopal, *Specific Heat at Low Temperatures* (Plenum, New York 1966).
- [39] P. Fulde, J. Keller und G. Zwicknagl, *Solid State Physics B* **41** (1988) 1.

- [40] B. Revaz, J.-Y. Genoud, A. Junoud, K. Neumaier, A. Erb und E. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3364.
- [41] C. Caroli, P.G. de Gennes und J. Matricon, *Phys. Lett.* **9** (1964) 307.
- [42] G.E. Volovik, *JETP Lett.* **58** (1993) 469.
- [43] K.A. Moler, D. J. Baar, J.S. Urbach, Ruixing Liang, W.N. Hardy und A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 2744.
- [44] K.A. Moler, D.L. Sisson, J.S. Urbach, M.R. Beasley und A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 3954.
- [45] R.A. Fisher, J.E. Gordon, S.F. Reklis, D.A. Wright, J.P. Emerson, B.F. Woodfield, E.M. McCarron III und N.E. Phillips, *Physica C* **252** (1995) 237.
- [46] M.N. Khlopkin, G.Kh. Panova, N.A. Chernoplekov und A.A. Shikov, *JETP Lett.* **66** (1997) 715.
- [47] S.J. Chen, C.F. Chang, H.L. Tsay, H.D. Yang und J.-Y. Lin, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R14753.
- [48] A.P. Ramirez, N. Stücheli und E. Bucher, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1218.
- [49] Y. Nakazawa und K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8670.
- [50] S. Wanka, J. Hagel, D. Beckmann, J. Wosnitza, J.A. Schlueter, J.M. Williams, P.G. Nixon, R.W. Winter und G.L. Gard, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 3084.
- [51] J. Wosnitza, *Physica C* **317-318** (1999) 98.
- [52] M. Nohara, M. Isshiki, F. Sakai und H. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1078.
- [53] J.E. Sonier, M.F. Hundley, J.D. Thompson und J.W. Brill, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 4914.
- [54] D. Sanchez *et al.*, *Physica B* **204** (1995) 167.
- [55] A.P. Ramirez, *Phys. Lett.* **211** (1996) 59.
- [56] M. Ichioka, A. Hasegawa und K. Machida, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 184.
- [57] M. Hedo *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 33.
- [58] M. Hedo, Y. Inada, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki, Y. Aoki, T.D. Matsuda, H. Sato und S. Takahashi *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 272.

- [59] C. Kübert und P.J. Hirschfeld, *Solid State Commun.* **105** (1998) 459.
- [60] Y.S. Barash, A.A. Svidzinskii und V.P. Mineev, *JETP Lett.* **65** (1997) 638.
- [61] M. Nohara, H. Suzuki, M. Isshiki, N. Mangkorntong, F. Sakai und H. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 1602.
- [62] M. Nohara, H. Suzuki, N. Mangkorntong und H. Takagi, *Physica C* **341-348** (2000) 2177.
- [63] M. Ichioka, A. Hasegawa und K. Machida, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 8902.
- [64] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenburg-Verlag München, Wien, 1998, 8. Aufl. .
- [65] D.A. Wright, J.P. Emerson, B.F. Woodfield, S.F. Reklis, J.E. Gordon, R.A. Fisher und N.E. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **105** Nr.3/4 (1996) 897.
- [66] W.A. Phillips, *Rep. Prog. Phys.* **50** (1987) 1657.
- [67] P.W. Anderson, B.I. Halperin und C.M. Varma, *Philos. Mag.* **25** (1972) 1.
- [68] W.A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7** (1972) 351.
- [69] V.G. Karpov, M.I. Klinger und F.N. Ignatiev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **84** (1983) 760; *Sov. Phys. JETP* **57** (1983) 439.
- [70] Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich und D.A. Parshin, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 6873.
- [71] M.A. Il'in, V.G. Karpov und D.A. Parshin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **92** (1987) 291; *Sov. Phys. JETP Lett.* **65** (1987) 165.
- [72] C. Wenger, Dissertation, Technische Universität Dresden (2000).
- [73] M. Kuehne, *Physikalische Blätter* **57** (2001) Nr. 6.
- [74] F. v. Schoenebeck, persönliche Mitteilung, Technische Universität Dresden (1997).
- [75] Landolt-Börnstein, Bd.II, 6. Teil (1959).
- [76] H. Ibach und H. Lüth, *Solid-State Physics, an Introduction to Theory and Experiment*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [77] G. Behr, W. Löser, G. Graw, K. Nenkov, U. Krämer, A. Belger und B. Wehner, *J. Mat. Res.* **14** Nr.1 (1999) 16.
- [78] G. Graw, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2001.

- [79] J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, A. Handstein, M. Wolf, A. Kreyssig, K.-H. Müller, M. Löwenhaupt und L. Schultz, *J. Mag. Mag. Mat.* **187** (1998) 309.
- [80] H. Rosner, S.-L. Drechsler, S.V. Shulga, K. Koepernik, I. Opahle und H. Eschrig, „*Superconducting Rare Earth Transition Metal Borocarbides*“, in *Adv. in Sol. State Phys.* **40**, editiert von B. Kramer, S. 722.
- [81] L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 13279.
- [82] J.I. Lee, T.S. Zhao, I.G. Kim, B.I. Min und S.J. Youn, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4030.
- [83] W.E. Pickett und D.J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3702.
- [84] L.F. Mattheiss, T. Siegrist und R.J. Cava, *Solid State Commun.* **91** (1994) 587.
- [85] R. Coehoorn, *Physica C* **228** (1994) 331.
- [86] H. Kim, C. Hwang und J. Ihm, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4592.
- [87] P. Ravindran, B. Johansson und O. Erikson, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 3381.
- [88] I.R. Fisher, J.R. Cooper und P.C. Canfield, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10820.
- [89] M. Sera, S. Kobayash, M. Hiroi, N. Kobayashi, H. Takeya und K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 3062.
- [90] H. Szillat, H. Kuhn, T. Schuster, P. Majewski, M. Seeger, F. Aldinger und H. Kronmüller, *Physica C* **280** (1997) 43.
- [91] H. Schmidt, M. Weber und H.F. Braun, *Physica C* **256** (1996) 393.
- [92] H. Schmidt und H.F. Braun, in *Studies of High Temperature Superconductors*, editiert von A.V. Narlikar, Vol. **26** (Nova Science Publishers, New York), 1998.
- [93] I.R. Fisher, J.R. Cooper und R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 15086.
- [94] A. Belger, U. Jaenicke-Rössler, D. Lipp, B. Wehner, P. Paufler und G. Behr, *Physica C* **306** (1998) 277.
- [95] K.D.D. Rathnayaka, A.K. Bhatnagar, A. Parasiris, D.G. Naugle P.C. Canfield und B.K. Cho, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8506.
- [96] A. Andreone, F. Fontana, M. Ivarone, M. Saluzzl und R. Vaglio, *J. Low Temp. Phys.* **107** (1997) 527.
- [97] T. Kohara, T. Oda, K. Ueda, Y. Yamada, A. Mahajan, K. Elankumaran, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan, R. Vijayaraghavan und C. Mazumdar, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 3985.

- [98] D.W. Cooke, J.L. Smith, S.J. Blundell, K.H. Chow, P.A. Pattenden, F.L. Pratt, S.F.J. Cox, S.R. Brown, A. Morrobel-Sosa, R.L. Lichti, L.C. Gupta, R. Nagarajan, Z. Hossain, C. Mazumdar und C. Godart, *Phys. Rev. B* **52**(1995) R3864.
- [99] M. Gurvitch, A.K. Ghosh, H. Lutz und M. Strongin *Phys. Rev. B* **22** (1986) 128.
- [100] G.W. Webb, Z. Fisk, J.J. Englehardt und S.D. Bader, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2624.
- [101] M. Gurvitch, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 647.
- [102] M. Schneider, D. Lipp, A. Gladun, P. Zahn, A. Handstein, G. Fuchs, S.-L. Drechsler, M. Richter, K.-H. Müller und H. Rosner, *Physica C* **363** (2001) 6; Preprint, cond-mat/0105429 (2001).
- [103] N.M. Hong, H. Michor, T. Holubar, P. Hundegger, W. Perthold, G. Hilscher und P. Rogl, *Physica C* **227** (1994) 85.
- [104] H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya und K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 4628.
- [105] J. Zarestky, C. Stassis, A. Goldman, P.C. Canfield, G. Shirane und S. Shapiro, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11932.
- [106] M. Bullock, J. Zarestky, C. Stassis, A. Goldman, P. Canfield, Z. Honda, G. Shirane und S. Shapiro, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 7916.
- [107] P. Dervenagas, M. Bullock, J. Zarestky, P. Canfield, B.K. Cho, B. Harmon, A.I. Goldman und C. Stassis, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R9839.
- [108] G. Hilscher, T. Holubar, N.M. Hong, W. Perthold, M. Vybornov und P. Rogl, *J. Mag. Mag. Mat.* **140-144** (1995) 2055.
- [109] G. Hilscher, H. Michor, N.M. Hong, T. Holubar, W. Perthold, M. Vybornov und P. Rogl, *Physica B* **206&207** (1995) 542.
- [110] H. Michor, T. Holubar, C. Dusek und G. Hilscher, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 16165.
- [111] R. Movshovich, M.F. Hundley, J.D. Thompson, P.C. Canfield, B.K. Cho und A.V. Chubukov, *Physica C* **227** (1994) 381.
- [112] S. Carter, B. Batlogg, R. Cava, J. Krajewski und W.F. Peck Jr., *Phys. Rev. B* **50** (1994) R4216.
- [113] G. Preosti, H. Kim und P. Muzikar, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1259.
- [114] B.D. Hennings, K.D.D. Rathnayaka, D.G. Naugle und P.C. Canfield, *Physica C* **341-348** (2000) 753.

- [115] A. Gladun, C. Gladun, M. Knorn und H. Vinzelberg, *J. Low Temp. Phys.* **27** (1977) 873.
- [116] E. Boaknin, R.W. Hill, C. Lupien, L. Taillefer und P.C. Canfield, *Physica C* **341-348** (2000) 1845.
- [117] H.B.G. Casimir, *Physica* **5** (1938) 495.
- [118] P.D. Thacher, *Phys. Rev.* **156** (1967) 975.
- [119] R.D. Bernard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (Taylor and Francis, London, 1972);  
F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles und D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*  
(Plenum, New York, 1976).
- [120] A. Junod, Y. Wang, F. Bouquet und P. Toulemonde, cond-mat/0106394 (2001).
- [121] H.D. Yang, J.-Y. Lin, H.H. Li, F.H. Hsu, C.J. Liu, S.-C. Li, R.-C. Yu und C.-Q. Jin,  
cond-mat/0104574 (2001).
- [122] T. Yokoya, T. Kiss, T. Watanabe, S. Shin, M. Nohara, H. Takagi und T. Oguchi, *Phys.*  
*Rev. Lett.* **85** (2000) 4952.
- [123] T. Saito, N. Oka, K. Koyama, K. Mizuno, K. Endo und H. Deguchi, *J. Mag. Mag. Mat.*  
**177-181** (1998) 557.
- [124] T. Jacobs, B.A. Willemsen, S. Sridhar, R. Nagarajan, L.C. Gupta, Z. Hossain, C. Mazum-  
dar, P.C. Canfield und B.K. Cho, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R7022.
- [125] G.M. Schmiedeshoff, J.A. Detwiler, W.P. Beyermann, A.H. Lacerda, P.C. Canfield und  
J.L. Smith, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 134519.
- [126] J. Freudenberger, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2000.
- [127] C.C. Lai, M.S. Lin, Y.B. You und H.C. Ku, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 420.
- [128] A.A. Golubov und U. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3602.
- [129] H. Schmidt und H.F. Braun, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8497.
- [130] C.C. Hoellwarth, P. Klavins und R.N. Shelton, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 2579.
- [131] E. Boaknin, R.W. Hill, C. Proust, C. Lupien, L. Taillefer und P.C. Canfield, Preprint,  
cond-mat/0108409 (2001).
- [132] V. Narozhnyi, G. Fuchs, J. Freudenberger, K. Nenkov, D. Eckert, A. Teresiak, A. Czopnik  
und K.-H. Müller, in *Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconduct-*  
*ing, Magnetic and Normal State Properties*, editiert von K.-H. Müller und V. Narozhnyi,  
Vol. **14** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 2001, S. 171.

- [133] A. Yatskar, N.K. Budra, W.P. Beyermann, P.C. Canfield und S.L. Bud'ko, *Phys. Rev. B* **54** (1996) R3772.
- [134] S.K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, E. Tominez, C. Godart, L.C. Gupta und R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.* **98** (1996) 985.
- [135] S. Abens, Dissertation, Technische Universität Dresden (1999).
- [136] L.F. Lou, *Solid State Commun.* **19** (1976) 335.
- [137] S. Abens, A. Gladun, M. Jäckel, D. Lipp und S. Sahling, *Physica B* **263-264** (1999) 293.
- [138] Y. Shapira und L.J. Neuringer, *Phys. Rev.* **140**, Nr. 5A (1965) A1639.
- [139] W. DeSorbo, *Phys. Rev. A* **104** (1965) 914.



## Anhang A

# Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
afm	antiferromagnetisch
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
BEDT-TTF	Bisethylenedithio-Tetrathiafulvalene
CPA	Näherung der kohärenten Potentiale ( <i>coherent potential approximation</i> )
Dgl.	Differentialgleichung
DOS	Zustandsdichte ( <i>density of states</i> )
el-ph	Elektron-Phonon
ferr	ferromagnetisch
Gl.	Gleichung
HTSL	Hochtemperatursupraleiter
ISB	Isotropes Einband-Modell ( <i>isotropic single band model</i> )
LHe	flüssiges $^4\text{He}$ ( <i>liquid helium</i> )
LKM	Lösungskältemaschine
$\text{LN}_2$	flüssiger Stickstoff ( <i>liquid nitrogen</i> )
LSCO	Lanthan-Strontium-Kupferoxid ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ )
mK	Millikelvin
MK	Mischkammer
nl	normalleitend
NMR	Kernmagnetresonanz ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
QH	quasiharmonisch
$R$	Seltene Erde ( <i>rare earth</i> )
Ref.	Referenz
$RRR$	Restwiderstandsverhältnis ( <i>residual resistance ratio</i> )
RT	Raumtemperatur
s.	siehe

sl	supraleitend
SL	Supraleiter/Supraleitung
SPM	Modell der weichen Potentiale ( <i>soft potential model</i> )
STM	Standard-Tunnel-Modell
STS	Punktkontaktspektroskopie ( <i>scanning tunneling spectroscopy</i> )
$T$	Übergangsmetall ( <i>transition metal</i> )
Tab.	Tabelle
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
WHH	Werthamer-Helfand-Hohenberg
WL	Wärmeleitfähigkeit
YBCO	Yttrium-Barium-Kupferoxid ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ )
ZNS	Zwei-Niveau-System
Zust.	Zustand

## Anhang B

# Eigene Veröffentlichungen

1. A. Belger, U. Jaenicke-Rössler, D. Lipp, B. Wehner, P. Paufler und G. Behr „*Structure refinement of the superconducting phase  $YNi_2B_2C$  as a function of temperature in the range 25-300 K*“, *Physica C* **306** (1998) 277.
2. J. Freudenberger, G. Fuchs, K.-H. Müller, K. Nenkov, S.-L. Drechsler, A. Kreyssig, H. Rosner, K. Koepernik, D. Lipp und L. Schultz, „*Diluted and concentrated isoelectronic substitutional effects in superconducting  $R_xY_{1-x}Ni_2B_2C$  compounds*“, *J. Low Temp. Phys.* **117** No. 5/6 (1999) 1623.
3. S.-L. Drechsler, S.V. Shulga, K.-H. Müller, G. Fuchs, J. Freudenberger, H. Eschrig, L. Schultz, M.S. Golden, H. von Lips, J. Fink, V.N. Narozhnyi, H. Rosner, P. Zahn, A. Gladun, D. Lipp, A. Kreyssig, M. Loewenhaupt, K. Koepernik, K. Winzer, K. Krug, „*Superconducting rare earth transition metal borocarbides*“, *Physica C* **317-318** (1999) 117.
4. S. Abens, A. Gladun, M. Jäckel, D. Lipp und S. Sahling, „*The influence of hydrogen charging on the glassy low temperature properties of a polycrystalline NbTi-alloy*“, *Physica B* **263-264** (1999) 293.
5. S.-L. Drechsler, H. Rosner, S.V. Shulga, H. Eschrig, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, D. Lipp, A. Gladun, A. Kreyssig, K. Koepernik, P. Gegenwart, T. Cichorek, „*Superconductivity in clean and disordered nonmagnetic borocarbides*“, *Physica C* **341-348** (2000) 749.
6. D. Lipp, A. Gladun, K. Bartkowski, A. Belger, P. Paufler und G. Behr, „*Electrical resistivity of  $YNi_2B_2C$  with boron deficiencies*“, *Physica B* **284-288** (2000) 1103.
7. D. Lipp, M. Schneider, A. Gladun, S.-L. Drechsler, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, T. Cichorek und P. Gegenwart, „*Specific heat of  $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$  in the*

- mixed state*“, in „*Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*“, editiert von K.-H. Müller und V. Narozhnyi, Vol. **14** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 2001, S. 89; Preprint *cond-mat/0010066* (2000).
8. D. Lipp, M. Schneider, A. Gladun, S.-L. Drechsler, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, T. Cichorek und P. Gegenwart, „*Specific heat and disorder in the mixed state of non-magnetic borocarbides*“, eingereicht zur Veröffentlichung; Preprint *cond-mat/0104521* (2001).
  9. G. Fuchs, K.-H. Müller, J. Freudenberger, K. Nenkov, S.-L. Drechsler, H. Rosner, S.V. Shulga, A. Gladun, D. Lipp, T. Cichorek und P. Gegenwart, „*Influence of Disorder on Superconductivity in Rare-Earth Nickel Borocarbides*“, in „*Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties*“, editiert von K.-H. Müller und V. Narozhnyi, Vol. **14** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 2001, S. 243.
  10. M. Schneider, D. Lipp, A. Gladun, P. Zahn, A. Handstein, G. Fuchs, S.-L. Drechsler, M. Richter, K.-H. Müller und H. Rosner, „*Heat and Charge Transport Properties of  $MgB_2$* “, *Physica C* **363** (2001) 6; Preprint *cond-mat/0105429* (2001).
  11. S.-L. Drechsler, H. Rosner, S.V. Shulga, I. Opahle, H. Eschrig, J. Freudenberger, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, H. Bitterlich, W. Löser, G. Behr, D. Lipp und A. Gladun, „*A brief comparison of superconductivity in borocarbides and cuprates*“, *Physica C* **364-365** (2001) 31.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Alexander Gladun für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit am Institut für Tieftemperaturphysik der Technischen Universität Dresden anfertigen zu können, sowie für die wissenschaftliche Betreuung herzlich bedanken.

Mein Dank für die stets kollegiale Zusammenarbeit und Unterstützung auf den verschiedensten Ebenen gilt allen Mitarbeitern des Instituts, wobei ich Herrn Dipl.-Phys. Berthold Köhler für seine hilfreiche Unterstützung bei allen die Rechentechnik betreffenden Problemen, Frau Steffi Gerber für ihre Unterstützung bei der Bewältigung zahlreicher organisatorischer Aufgaben und Herrn Dr. Sven Sahling für die vielen hilfreichen Diskussionen besonders verbunden bin. Den Herren Dr. Manfred Jäckel und Dr. Bernd Kluge sei außerdem für das Lesen der Arbeit gedankt.

Ich danke den ehemaligen Doktoranden, den Herren Dr. Rolf Geilenkeuser, Dr. Steven Abens für die Übermittlung vieler Erfahrungen. Herrn Dr. Christian Wenger bin ich für die gemeinsamen durchgeführten Messungen sowie das Korrekturlesen der Arbeit sehr dankbar.

Bei meinem Mitstreiter, Herrn Dipl.-Phys. Matthias Schneider, bedanke ich mich für Zusammenarbeit, besonders für seine zahlreichen Wochenendeinsätze, aber auch für das Korrekturlesen des Manuskripts dieser Arbeit.

Für die Unterstützung der Mitarbeiter des Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, den Herren Dr. Günter Fuchs, Dr. Jens Freudenberger, Dr. Gerald Graw, Dr. Günter Behr, Dr. Holger Bitterlich, Dipl.-Phys. Andre Belger sowie Dr. Konstantin Nenkov, welche die Proben herstellten und charakterisierten sowie an einigen Messungen maßgeblich beteiligt waren, bin ich sehr dankbar. Ebenso bin ich den Herren Dr. Phillip Gegenwart und Dr. Tomasz Cichorek vom MPI-CPFS Dresden verbunden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stefan-Ludwig Drechsler vom IFW Dresden, der mich seitens der Theorie in der Festkörperphysik unterstützte, dabei viele meiner Fragen beantwortete und mir bei der Erstellung von Veröffentlichungen sehr behilflich war.

Ich bin den Initiatoren des Sonderforschungsbereichs SFB 463 *Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen: Struktur, Magnetismus und Transport* dafür dankbar, daß sie diesen SFB ins Leben gerufen haben und dadurch diese Arbeiten ermöglichten. Ebenso bin ich den Mitgliedern des SFB zu Dank verpflichtet, die mich durch ihre Kooperationsbereitschaft unterstützten.

Auch meinen Freunden bin ich sehr verbunden. Besonders meinem Freund und Lehrer Herrn Dipl.-Ing. Udo Otto für seine langjährige Freundschaft und seine immerwährende Unterstützung. Herrn Dipl.-Phys. Enrico Maly gilt mein Dank vor allem für die Unterstützung bei den zahlreichen L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Problemen während der Erstellung der Arbeit, aber auch für unsere gemeinsame Freizeitgestaltung in Dresden.

Meinen Eltern gilt mein herzlichster Dank für ihre Begleitung auf meinem wissenschaftlichen Weg, insbesondere meiner Mutter für ihr entgegengebrachtes Verständnis.

Ich danke auch den Kollegen meiner neuen Wirkungsstätte, dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der TU Dresden, die es mir ermöglichten, diese Arbeit fertig zu stellen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

# Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde am Institut für Tieftemperaturphysik der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Alexander Gladun angefertigt.

Ich erkläre, daß ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in ihrer Fassung vom 20. März 2000 anerkenne.

Ein Führungszeugnis gemäß § 30 Abs. 5 Bundeszentralregistergesetz habe ich bei der entsprechenden Behörde beantragt. Dieses wird dem Fachrichtungsdekanat zugestellt.

Dresden, den

Dieter Lipp

